(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4033237号
(P4033237)
(45)発行日　平成20年1月16日(2008.1.16)　(24)登録日　平成19年11月2日(2007.11.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 22/78	(2006.01)	C23C	22/78	
C23C 22/63	(2006.01)	C23C	22/63	
C23C 22/83	(2006.01)	C23C	22/83	
H05K 3/38	(2006.01)	H05K	3/38	B

請求項の数 12　(全 47 頁)

(21)出願番号	特願2007-507199 (P2007-507199)
(86)(22)出願日	平成18年3月10日 (2006.3.10)
(86)国際出願番号	PCT/JP2006/304728
(87)国際公開番号	WO2006/095851
(87)国際公開日	平成18年9月14日 (2006.9.14)
審査請求日	平成19年3月29日 (2007.3.29)
(31)優先権主張番号	特願2005-69058 (P2005-69058)
(32)優先日	平成17年3月11日 (2005.3.11)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2005-277732 (P2005-277732)
(32)優先日	平成17年9月26日 (2005.9.26)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2005-287038 (P2005-287038)
(32)優先日	平成17年9月30日 (2005.9.30)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(72)発明者　山下　智章
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成工業株式会社　電子材料研究所内
(72)発明者　井上　康雄
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成工業株式会社　電子材料研究所内
(72)発明者　松浦　雅晴
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成工業株式会社　電子材料研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】銅の表面処理方法及び銅

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

銅表面に銅よりも貴な金属を離散的に形成する工程、その後、前記銅表面を、酸化剤を含むアルカリ性溶液で酸化処理する工程を有する、銅の表面処理方法。

【請求項２】

前記銅表面を酸化処理する工程後、さらに還元処理、カップリング処理、腐食抑制処理からなる群から選択される１つ以上の処理を行う工程を有する、請求項１に記載の銅の表面処理方法。

【請求項３】

前記酸化剤が、塩素酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過塩素酸塩、ペルオキソ二硫酸塩からなる群から選択される１種以上である、請求項１または２に記載の銅の表面処理方法。

【請求項４】

前記銅よりも貴な金属が、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムからなる群から選択される金属、または前記金属を含む合金である、請求項１～３のいずれかに記載の銅の表面処理方法。

【請求項５】

前記銅よりも貴な金属の形成量が、０．００１μｍｏｌ／ｄｍ^{2}以上かつ４０μｍｏｌ／ｄｍ^{2}以下である、請求項１～４のいずれかに記載の銅の表面処理方法。

【請求項６】

処理後の前記銅表面の粗さが、Ｒｚで１ｎｍ以上かつ１０００ｎｍ以下である、請求項１～５に記載の銅の表面処理方法。

【請求項７】

銅表面に銅よりも貴な金属を離散的に形成し、その後、前記銅表面を、酸化剤を含むアルカリ性溶液で酸化処理してなる銅。

【請求項８】

前記酸化処理後、さらに還元処理、カップリング処理、腐食抑制処理からなる群から選択される１つ以上の処理を施してなる、請求項７に記載の銅。

【請求項９】

前記酸化剤が、塩素酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過塩素酸塩、ペルオキソ二硫酸塩からなる群から選択される１種以上である、請求項７または８に記載の銅。

【請求項１０】

前記銅よりも貴な金属が、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムからなる群から選択される金属、または前記金属を含む合金であることを特徴とする請求項７～９のいずれかに記載の銅。

【請求項１１】

表面に形成された前記銅よりも貴な金属の量が、０．００１μｍｏｌ／ｄｍ^2 以上かつ４０μｍｏｌ／ｄｍ^2 以下である、請求項７～１０のいずれかに記載の銅。

【請求項１２】

処理後の前記銅表面の粗さが、Ｒｚで１ｎｍ以上かつ１０００ｎｍ以下である、請求項７～１１に記載の銅。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、銅の表面処理方法及び当該表面処理方法により表面処理が施された銅に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年の情報化社会の発展は目覚しく、民生機器ではパソコン、携帯電話などの小型化、軽量化、高性能化、高機能化が進められ、産業用機器としては無線基地局、光通信装置、サーバ、ルータなどのネットワーク関連機器など、大型、小型を問わず、同じように機能の向上が求められている。また、情報伝達量の増加に伴い、年々扱う信号の高周波化が進む傾向にあり、高速処理および高速伝送技術の開発が進められている。実装関係についてみると、ＣＰＵ、ＤＳＰや各種のメモリなどのＬＳＩの高速化、高機能化と共に、新たな高密度実装技術としてシステムオンチップ（ＳｏＣ）、システムインパッケージ（ＳｉＰ）などの開発が盛んに行われている。このために、半導体チップ搭載基板やマザーボードも、高周波化、高密度配線化、高機能化に対応するために、Ｌ／Ｓ＝３０μｍ／３０μｍ以下の微細配線を形成したビルドアップ方式の多層配線基板が使用されるようになってきた。

【０００３】

微細配線を形成する基板は、サブトラクティブ法、あるいはセミアディティブ法により行われている。

【０００４】

サブトラクティブ法による一般的な配線形成工程は、銅表面にエッチングレジストを形成し、その後、露光、現像を行い、レジストパターンを形成する。次に、不要な銅をエッチングし、レジスト剥離を行うことにより配線を形成する。

【０００５】

セミアディティブ法による一般的な配線形成工程は、銅（シード層）表面にめっきレジストを形成し、その後、露光、現像を行い、レジストパターンを形成する。次に、電気めっき、レジスト剥離及びエッチングを行うことにより配線を形成する。

【０００６】
また、これらの配線形成後に、外部接続端子や半導体チップ接続端子等以外の配線を保護するために、配線上にソルダーレジストやカバーレイを形成することもできる。
【０００７】
これらの方法により、Ｌ／Ｓ幅の設計値に対する微細配線の形成率を上げるためには、レジストパターンを設計通りに形成することが必要である。しかし、Ｌ／Ｓ＝３０μｍ／３０μｍ以下の微細配線形成においては、露光の際、光沢性のある銅表面では、光の反射によるハレーションの影響により、レジストパターンの精度が得られにくい問題がある。
【０００８】
また、銅表面とレジストパターンとの密着力が低下し、レジストパターンが剥がれる問題がある。一方、配線（銅）とソルダーレジスト間や配線とカバーレイ間では、配線が微細になるに従い、十分な接着性が得られないという問題がある。従って、これらの問題を解決するためには、銅表面の無光沢化および銅表面とレジストの密着力の強化が重要である。
【０００９】
一方で、ビルドアップ方式の多層配線基板は、層間絶縁層形成工程と配線形成工程を相互に繰り返して製造される。この製造方法では、配線と絶縁樹脂の接着強度と、配線間の絶縁信頼性を確保することが重要である。
【００１０】
上記に示す特性を満足させるため、従来、下記に示す銅表面処理方法が行われてきた。
【００１１】
つまり、銅表面にミクロンオーダーの粗化形状を付与して、銅表面を無光沢化し、更にアンカー効果によって、銅表面とレジストまたは銅表面と絶縁樹脂との接着力を得る方法である。例えば、無機酸および銅の酸化剤からなる主剤と、少なくとも一種のアゾール類および少なくとも一種のエッチング抑制剤からなる助剤とを含む水溶液を用いて銅表面にミクロンオーダーの粗化形状を付与する方法（日本国特開２０００－２８２２６５号公報）、マイクロエッチングによって高さが１．５～５．０μｍの連続的な凹凸を形成した後、クロメート処理とカップリング剤処理を施す方法（日本国特開９－２４６７２０号公報）などがある。
【００１２】
また、銅表面に微細な酸化銅の針状結晶を付与して凹凸を形成することにより、銅表面を無光沢化し、更にアンカー効果によって、銅表面とレジストまたは銅表面と絶縁樹脂との接着力を得る方法である。例えば、亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を含有するアルカリ性水溶液を用いて、８０℃前後で浸漬することにより、微細な酸化銅の針状結晶を付与する方法がある（日本国特公平７－１３３０４号公報）。
【００１３】
その他、銅表面に微細な酸化銅の針状結晶による凹凸形成後、還元処理を行うことによって、微細な金属銅の針状結晶を付与して、銅表面を無光沢化し、更にアンカー効果によって、銅表面とレジストまたは銅表面と絶縁樹脂との接着力を得る方法である。例えば、亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を含有するアルカリ性水溶液を用いて、８０℃前後で浸漬することにより酸化銅の微細な針状結晶を付与し、更にその後アミンボラン類の少なくとも一種類とホウ素系薬品を混合した酸性溶液により還元処理を施すことにより、微細な金属銅の針状結晶を付与する方法（日本国特許第２６５６６２２号公報）などがある。
【発明の開示】
【００１４】
前述の銅表面にミクロンオーダーの粗化形状を付与し、銅表面とレジストまたは銅表面と絶縁樹脂との接着強度を向上させる第１の従来技術は、銅表面にＲｚで１．５～５μｍの凹凸を形成し、アンカー効果によって接着強度を確保していた。しかし、微細配線形成においては、Ｌ／Ｓが狭く且つレジストと密着している銅界面の凹凸が１μｍを超す粗化形状になると、現像の際、レジストを銅表面から完全に除去することが困難であるため、

その後のエッチング処理時に、銅配線間に短絡が発生する問題がある。また、レジスト剥離の際、同様にレジストを銅表面から完全に除去することが困難なため、その後の銅表面と絶縁樹脂または銅表面とソルダーレジスト間の密着性が得られない問題がある。その他、外部接続端子等の金めっき処理時に、めっきの未析出あるいはめっきムラが発生する問題がある。

【００１５】

また、セミアディティブ法による微細配線形成においては、銅のシード層膜厚が薄く、特にスパッタリングにより形成された銅のシード層の膜厚は０．１μｍ～１．０μｍであるために、このような銅表面には凹凸形成をすることができない問題がある。

【００１６】

更に、配線表面の凹凸が１μｍを超す粗化形状であるため、このような配線に高速の電気信号を流すと、表皮効果により電気信号は配線の表面付近に集中して流れるようになり、伝送損失が大きくなるという問題がある。また、更に微細なＬ／Ｓ＝２５μｍ／２５μｍ未満の配線になると、配線が細くなったり、配線幅のばらつきが大きくなったりするという問題がある。

【００１７】

銅表面に微細な酸化銅の針状結晶を付与して、銅表面とレジストまたは銅表面と絶縁樹脂との接着強度を向上させる第２の従来技術は、配線表面の表面粗さＲｚ（十点平均粗さ）が０．１～１．５μｍの凹凸を形成することで、第１の従来技術と同様にアンカー効果によって接着強度を確保していた。しかし、微細配線形成においては、レジストと密着している銅表面の凹凸が針状形状になると、前述と同様にレジスト残りによる、配線間に短絡が発生する問題、銅表面と絶縁樹脂または銅表面とソルダーレジスト間の密着性が得られない問題、金めっきの未析出あるいは金めっきムラが発生する問題がある。

【００１８】

また、セミアディティブ法による微細配線形成においては、スパッタリング等により形成された銅のシード層上に凹凸形成することは可能である。しかし、前述と同様にレジストを銅表面から完全に除去することができないため、シード層上への配線形成が困難になる問題、配線間に短絡が発生する問題、銅表面と絶縁樹脂または銅表面とソルダーレジスト間の密着性が得られない問題、金めっきの未析出あるいは金めっきムラが発生する問題がある。

【００１９】

更に、凹凸の高さバラツキが大きく、Ｒｚ＜０．５μｍでは高温・高湿時の接着信頼性が低下する問題があり、Ｒｚ＞１．０μｍでは第１の従来技術と同様に伝送損失が大きくなるという問題がある。また、酸化銅の針状結晶は壊れやすいため、水平ラインによる処理は不可能であり、薄板を処理する際は作業性が悪いという問題がある。さらに、スルーホール接続のめっき工程で、この酸化銅の針状結晶が溶解することにより、スルーホール周辺にピンク色のリング（ピンクリング）が発生し、配線間絶縁距離の短い部分で絶縁信頼性の低下や銅表面と絶縁樹脂間で剥離が発生しやすい。また、高温のアルカリ性溶液を使用しているため、絶縁樹脂表面が侵されやすく、イオン汚染あるいは絶縁劣化によって絶縁信頼性が低下しやすい。その他、酸化処理後水洗の際、酸化銅の複雑な針状結晶凹凸により針状結晶間中の水洗が充分に行えず、結晶間中の残存イオンによって絶縁信頼性が低下しやすいという問題がある。

【００２０】

銅表面に微細な金属銅の針状結晶を付与して、銅表面とレジストまたは銅表面と絶縁樹脂の接着強度を向上させる第３の従来技術は、スルーホール接続のめっき工程でこの金属銅の針状結晶が溶解することは無いため、ピンクリングの発生はない。しかし、第２の従来技術と同様に、微細配線形成においては、レジスト残りによる、配線間に短絡が発生する問題、銅表面と絶縁樹脂または銅表面とソルダーレジスト間の密着性が得られない問題、金めっきの未析出あるいは金めっきムラが発生する問題、高温・高湿時の信頼性低下の問題、伝送損失の問題、薄板処理時の作業性の問題、絶縁材料のイオン汚染性あるいは絶

縁劣化による絶縁信頼性低下の問題、酸化還元処理後の水洗性による絶縁信頼性低下の問題がある。

【００２１】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を改善するためになされたものであり、銅表面に１０００ｎｍを超す凹凸を形成することなく、銅表面とレジストまたは銅表面と絶縁樹脂との接着強度を確保し、各種信頼性を向上させることができる銅の表面処理方法、ならびに当該表面処理方法により表面が処理された銅を提供することである。

【００２２】

すなわち、本発明は下記（１）～（１２）に記載の事項をその特徴とするものである。

【００２３】

（１）銅表面に銅よりも貴な金属を離散的に形成する工程、その後、前記銅表面を、酸化剤を含むアルカリ性溶液で酸化処理する工程を有する、銅の表面処理方法。

【００２４】

（２）前記銅表面を酸化処理する工程後、さらに還元処理、カップリング処理、腐食抑制処理からなる群から選択される１つ以上の処理を行う工程を有する、上記（１）に記載の銅の表面処理方法。

【００２５】

（３）前記酸化剤が、塩素酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過塩素酸塩、ペルオキソ二硫酸塩からなる群から選択される１種以上である、上記（１）または（２）に記載の銅の表面処理方法。

【００２６】

（４）前記銅よりも貴な金属が、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムからなる群から選択される金属、または前記金属を含む合金である、上記（１）～（３）のいずれかに記載の銅の表面処理方法。

【００２７】

（５）前記銅よりも貴な金属の形成量が、０．００１μｍｏｌ／ｄｍ^{2}以上かつ４０μｍｏｌ／ｄｍ^{2}以下である、上記（１）～（４）のいずれかに記載の銅の表面処理方法。

【００２８】

（６）処理後の前記銅表面の粗さが、Ｒｚで１ｎｍ以上かつ１０００ｎｍ以下である、上記（１）～（５）に記載の銅の表面処理方法。

【００２９】

（７）銅表面に銅よりも貴な金属を離散的に形成し、その後、前記銅表面を、酸化剤を含むアルカリ性溶液で酸化処理してなる銅。

【００３０】

（８）前記酸化処理後、さらに還元処理、カップリング処理、腐食抑制処理からなる群から選択される１つ以上の処理を施してなる、上記（７）に記載の銅。

【００３１】

（９）前記酸化剤が、塩素酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過塩素酸塩、ペルオキソ二硫酸塩からなる群から選択される１種以上である、上記（７）または（８）に記載の銅。

【００３２】

（１０）前記銅よりも貴な金属が、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムからなる群から選択される金属、または前記金属を含む合金であることを特徴とする上記（７）～（９）のいずれかに記載の銅。

【００３３】

（１１）表面に形成された前記銅よりも貴な金属の量が、０．００１μｍｏｌ／ｄｍ^{2}以上かつ４０μｍｏｌ／ｄｍ^{2}以下である、上記（７）～（１０）のいずれかに記載の銅。

【００３４】

（１２）処理後の前記銅表面の粗さが、Ｒｚで１ｎｍ以上かつ１０００ｎｍ以下である

、上記（７）～（１１）に記載の銅。
【００３５】
以上のような本発明によれば、銅表面に１０００ｎｍを超す凹凸を形成することなく、銅表面とレジストまたは銅表面と絶縁樹脂との接着強度を確保し、各種信頼性を向上させることができる銅の表面処理方法、ならびに当該表面処理方法により表面が処理された銅を提供することが可能となる。
【００３６】
なお、本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、２００５－０６９０５８号（出願日２００５年3月１１日）、２００５－２７７７３２号（出願日２００５年９月２６日）及び２００５－２８７０３８号（出願日２００５年９月３０日）に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。
【図面の簡単な説明】
【００３７】
【図１】図１は本発明の一実施形態が適用される半導体チップ搭載基板の断面図。
【図２】図２（ａ）～（ｇ）は本発明の半導体チップ搭載基板の製造方法の一実施形態を示す工程図。
【図３】図３は本発明の一実施形態が適用されるフリップチップタイプ半導体パッケージの断面図。
【図４】図４は本発明の一実施形態が適用されるワイヤボンドタイプ半導体パッケージの断面図。
【図５】図５は本発明のファン－インタイプ半導体チップ搭載基板の平面図。
【図６】図６は本発明のファン－アウトタイプ半導体チップ搭載基板の平面図。
【図７】図７は本発明の半導体チップ搭載基板のフレーム形状を表す平面図。
【図８】図８は本発明の一実施形態が適用される半導体チップ搭載基板の断面図。
【図９】図９（ａ’）～（ｄ’）は本発明の試験用評価基板製造方法の一実施形態を示す工程図。
【図１０】図１０（ａ’）～（ｄ’）は本発明の試験用評価基板製造方法の一実施形態を示す工程図。
【図１１】図１１は本発明の一実施形態が適用される電食試験用評価基板の平面図。
【図１２】図１２は本発明の一実施形態が適用される電食試験用評価基板の平面図。
【発明を実施するための最良の形態】
【００３８】
以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。ここでは、本発明の銅の表面処理方法の適用例として、半導体チップ搭載基板の銅配線の表面処理を一例として説明するが、その他の銅表面の処理方法として同様に適用することができる。
【００３９】
（銅表面の凹凸形成法）
銅表面に銅よりも貴な金属を離散的に形成し、その後、銅表面を、酸化剤を含むアルカリ性溶液で酸化処理することで、銅表面に緻密且つ均一な酸化銅の結晶による微細凹凸を形成することができる。また、上記酸化処理後に還元処理を行うことで、緻密且つ均一な金属銅の結晶による微細凹凸を形成できる。さらに、上記酸化処理後、カップリング処理、腐食抑制処理のうち少なくとも１つ以上の処理を行うことが好ましい。上記酸化処理後あるいは上記還元処理後あるいは上記カップリング処理あるいは上記腐食抑制処理後、これらの銅の表面処理によって生じる銅表面粗さは、Ｒｚ（十点平均粗さ）で１ｎｍ以上かつ１，０００ｎｍ以下であることが好ましい。また、Ｒｚで１ｎｍ以上かつ１００ｎｍ以下であることがより好ましく、１ｎｍ以上かつ５０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。Ｒｚが１ｎｍ未満では、レジストまたは絶縁樹脂等との接着力が低下する傾向があり、Ｒｚが１，０００ｎｍを超えると、従来技術の問題点が発生しやすくなる傾向がある。なお、「緻密且つ均一」とは、銅表面の形状を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により、あるい

は集束イオンビーム加工観察装置（ＦＩＢ）により加工を行い、走査イオン顕微鏡（ＳＩＭ）像を用いて観察した時に、酸化銅あるいは金属銅の結晶の大きさおよび高さが１ｎｍ以上かつ１，０００ｎｍ以下で形成され、その形成された結晶が密集しているという意味である。

【００４０】

以下では、上記した各処理について詳しく説明する。なお、本発明においては、各処理の前処理として、銅表面の清浄化を行う脱脂処理、酸洗処理あるいはこれらを適宜組み合わせて行うことが望ましい。

【００４１】

（銅よりも貴な金属形成法）

銅より貴な金属を離散的に銅表面に形成する方法としては、特に限定されないが、銅よりも貴な金属を、無電解めっき、電気めっき、置換めっき、スプレー噴霧、塗布、スパッタリング、蒸着等により、下地の銅表面を完全に覆うことなく、銅表面に均一に分散するように形成することが好ましい。より好ましくは、銅より貴な金属を置換めっきにより離散的に銅表面に形成する方法である。置換めっきは、銅と銅よりも貴な金属とのイオン化傾向の違いを利用するものであり、これによれば銅より貴な金属を容易かつ安価に銅表面に離散的に形成することができる。

【００４２】

銅より貴な金属としては、特に限定されないが、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムから選択される金属またはこれらの金属を含む合金を用いることができる。

【００４３】

また、銅表面上に離散的に形成する上記銅よりも貴な金属の形成量は、特に限定されないが、０．００１μｍｏｌ／ｄｍ^2 以上かつ４０μｍｏｌ／ｄｍ^2 以下であることが好ましい。また、形成量は０．０１μｍｏｌ／ｄｍ^2 以上かつ１０μｍｏｌ／ｄｍ^2 以下であることがより好ましく、０．１μｍｏｌ／ｄｍ^2 以上かつ４μｍｏｌ／ｄｍ^2 以下であることがさらに好ましい。形成量が０．００１μｍｏｌ／ｄｍ^2 未満では、緻密且つ均一な微細凹凸を形成することが困難になる傾向があり、４０μｍｏｌ／ｄｍ^2 を超えると接着強度が低下する傾向がある。なお、銅より貴な金属を離散的に銅表面に形成した量は、王水によって銅表面上の貴な金属を溶解させた後、その溶解液を原子吸光光度計で定量分析を行うことにより求めることができる。また、「離散的」とは、銅表面に貴金属が完全に被覆されることなく、０．００１μｍｏｌ／ｄｍ^2 以上かつ４０μｍｏｌ／ｄｍ^2 以下の量で形成した貴金属が銅表面に分散しているという意味である。

【００４４】

（銅表面の酸化処理方法）

本発明では、上記のようにして銅より貴な金属を離散的に銅表面に形成した後、当該銅表面を、酸化剤を含むアルカリ性溶液にて酸化処理する。

【００４５】

上記酸化剤を含むアルカリ性溶液としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属などを含むアルカリ性溶液に、塩素酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過塩素酸塩、ペルオキソ二硫酸塩等の酸化剤がさらに含まれるアルカリ性溶液であることが好ましい。上記アルカリ金属やアルカリ土類金属などを含むアルカリ性溶液は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物を水あるいはイオン交換樹脂により処理した水などの溶媒に添加することで得ることができる。また、上記酸化剤は、より具体的には、例えば、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、塩素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、亜塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、過塩素酸カリウム、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム等が挙げられる。また、上記アルカリ性溶液にリン酸塩を添加してもよい。使用できるリン酸塩としては、特に限定されないが、例えば、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三リ

チウム等が挙げられる。さらに、上記アルカリ性溶液に公知の有機酸やキレート剤を添加してもよい。

【００４６】

上記のような酸化剤を含むアルカリ性溶液による酸化処理により、銅表面に酸化銅の結晶による凹凸を形成することができる。酸化銅の結晶量は、０．００１ｍｇ／ｃｍ^{2}以上かつ０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、０．０１ｍｇ／ｃｍ^{2}以上かつ０．２ｍｇ／ｃｍ^{2}以下であることがより好ましく、０．０３ｍｇ／ｃｍ^{2}以上かつ０．１ｍｇ／ｃｍ^{2}以下であることが特に好ましい。酸化銅結晶量が０．００１ｍｇ／ｃｍ^{2}未満では、レジストの剥がれ、または絶縁樹脂等との接着力が低下する傾向があり、０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}を超えると従来技術の問題点が発生しやすくなる傾向がある。なお、銅表面に形成した酸化銅結晶量は、電解還元量を測定することにより調べることができる。例えば、酸化処理を施した銅を作用極（陰極）として、０．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の一定の電気量を通電し、銅の表面電位が酸化銅の電位から金属銅の電位に完全に変化するまで、即ち－１．０Ｖ以下の安定な電位になるまでの時間を測定し、その電解還元量から酸化銅結晶量を求めることができる。

【００４７】

また、上記酸化剤を含むアルカリ性溶液により酸化処理を行う際の当該アルカリ性溶液の温度は、特に限定されないが、２０～９５℃で行うことが好ましく、３０～８０℃で行うことがより好ましく、４０～６０℃で行うことが特に好ましい。また、酸化剤を含むアルカリ性溶液の濃度および該溶液による酸化処理時間については、上記した酸化銅の結晶量が０．００１ｍｇ／ｃｍ^{2}以上かつ０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}以下となるように適宜条件を選択することが好ましい。

【００４８】

（還元処理方法）

上記酸化処理により銅表面に形成された酸化銅の結晶による凹凸は、還元処理により金属銅の凹凸にすることができる。この還元処理では、ｐＨ９．０から１３．５に調整したアルカリ性溶液中に、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、芳香族アルデヒド化合物などを添加した水溶液、次亜リン酸や次亜リン酸塩などを添加した水溶液、ジメチルアミンボランやそれを含む化合物などを添加した水溶液、水素化ほう素塩やそれを含む化合物などを添加した水溶液等を使用することができる。より具体的には、例えば、ＨＩＳＴ－１００（日立化成工業株式会社製、商品名、ＨＩＳＴ－１００ＢおよびＨＩＳＴ－１００Ｄを含む）などを上記還元処理用の溶液として用いることができる。また、ここに示すアルカリ性溶液としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属などを含むアルカリ性溶液である。さらに詳細に説明すると、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物を水あるいはイオン交換樹脂により処理した水などの溶媒に添加することで得ることができる。

【００４９】

また、上記方法は化学的に酸化銅を還元する方法であるが、その他、電気的に酸化銅を還元することもできる。

【００５０】

（カップリング処理）

上記酸化処理後、銅表面と絶縁層（ビルドアップ層等）との接着強度を向上させるために、カップリング処理を行ってもよく、当該カップリング処理は、上記還元処理後や上記腐食抑制処理後に行ってもよい。これにより、接着性を向上させることができる。カップリング処理に使用するカップリング剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤が挙げられ、これらは１種もしくは２種以上を併用してもよい。中でもシラン系カップリング剤が好ましく、シラン系カップリング剤としては、例えば、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、イミダゾール基、ビニル基、またはメタクリル基等の官能基を分子中に有す

るものであることが好ましい。また、上記カップリング剤は、これを含む溶液として使用することができ、当該カップリング剤溶液の調整に使用される溶媒は、特に限定されないが、水、アルコール、ケトン類等を用いることが可能である。また、カップリング剤の加水分解を促進させるために、少量の酢酸や塩酸等の酸を添加することもできる。また、カップリング剤の含有量は、カップリング剤溶液全体に対して、０．０１質量％～５質量％であることが好ましく、０．１質量％～１．０質量％であることがさらに好ましい。カップリング剤による処理は、上記のように調整したカップリング剤溶液に処理対象となる銅を浸漬する、カップリング剤溶液を銅に対しスプレー噴霧もしくは塗布する等の方法により行うことができる。また、上記シラン系カップリング剤で処理した銅は、自然乾燥、加熱乾燥、または真空乾燥により乾燥するが、使用するカップリング剤の種類によっては、乾燥前に水洗または超音波洗浄を行うことも可能である。

【００５１】

（腐食抑制処理）

上記酸化処理後、銅の腐食を抑制するために腐食抑制処理を行ってもよく、当該腐食抑制処理は、上記還元処理後もしくは上記カップリング処理後に行ってもよい。腐食抑制処理に使用する腐食抑制剤としては、特に限定されないが、例えば、硫黄含有有機化合物または窒素含有有機化合物を少なくとも１種以上含んでいるものであればよい。腐食抑制剤としては、特に限定されないが、メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のような硫黄原子を含有する化合物、または分子内に－Ｎ＝またはＮ＝Ｎまた派－ＮＨ$_2$を含む窒素含有有機化合物を少なくとも１種以上含む化合物であることが好ましい。

【００５２】

上記メルカプト基、スルフィド基、又はジスルフィド基のような硫黄原子を含有する化合物としては、例えば、脂肪族チオール（ＨＳ－（ＣＨ$_2$）ｎ－Ｒ（但し、式中、ｎは１から２３までの整数、Ｒは一価の有機基、水素基またはハロゲン原子を表す）で表される構造を有し、Ｒはアミノ基、アミド基、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基のいずれかであることが好ましいが、これに限定したものではなく、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、アシルオキシ基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、水素基、チオアルキル基、チオール基、置換されていても良いフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、複素環などが挙げられる。また、Ｒ中のアミノ基、アミド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基は、１個あればよく、好ましくは１個以上、他に上記のアルキル基等の置換基を有していても良い。また、式中、ｎが１から２３までの整数で示される化合物を用いることが好ましく、さらに、ｎが４から１５までの整数で示される化合物がより好ましく、またさらに６から１２までの整数で示される化合物であることが特に好ましい。）、チアゾール誘導体（例えば、チアゾール、２－アミノチアゾール、２－アミノチアゾール－４－カルボン酸、アミノチオフェン、ベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－アミノベンゾチアゾール、２－アミノ－４－メチルベンゾチアゾール、２－ベンゾチアゾロール、２，３－ジヒドロイミダゾ〔２，１－ｂ〕ベンゾチアゾール－６－アミン、２－（２－アミノチアゾール－４－イル）－２－ヒドロキシイミノ酢酸エチル、２－メチルベンゾチアゾール、２－フェニルベンゾチアゾール、２－アミノ－４－メチルチアゾール等）、チアジアゾール誘導体（１，２，３－チアジアゾール）、１，２，４－チアジアゾール、１，２，５－チアジアゾール、１，３，４－チアジアゾール、２－アミノ－５－エチル－１，３，４－チアジアゾール、５－アミノ－１，３，４－チアジアゾール－２－チオール、２，５－メルカプト－１，３，４－チアジアゾール、３－メチルメルカプト－５－メルカプト－１，２，４－チアジアゾール、２－アミノ－１，３，４－チアジアゾール、２－（エチルアミノ）－１，３，４－チアジアゾール、２－アミノ－５－エチルチオ－１，３，４－チアジアゾール等）、メルカプト安息香酸、メルカプトナフトール、メルカプトフェノール、４－メルカプトビフェニル、メルカプト酢酸、メルカプトコハク酸、３－メルカプトプロピオン酸、チオウラシル、３－チオウラゾール、２－チオウラミル、４－チオウラミル、２－メルカプトキノリン、チオギ酸、１－チオクマリン、チオクモチアゾン、チオクレゾール、チオサリチル酸、チオチアヌル酸、チオナフ

トール、チオトレン、チオナフテン、チオナフテンカルボン酸、チオナフテンキノン、チオバルビツル酸、チオヒドロキノン、チオフェノール、チオフェン、チオフタリド、チオフテン、チオールチオン炭酸、チオルチドン、チオールヒスチジン、３－カルボキシプロピルジスルフィド、２－ヒドロキシエチルジスルフィド、２－アミノプロピオン酸、ジチオジグリコール酸、Ｄ－システイン、ジ－ｔ－ブチルジスルフィド、チオシアン、チオシアン酸等が挙げられる。

【００５３】

上記分子内に－Ｎ＝またはＮ＝Ｎまた派－NH_2を含むＮ含有有機化合物を少なくとも１種以上含む化合物として好ましい化合物は、トリアゾール誘導体（１Ｈ－１，２，３－トリアゾール、２Ｈ－１，２，３－トリアゾール、１Ｈ－１，２，４－トリアゾール、４Ｈ－１，２，４－トリアゾール、ベンゾトリアゾール、１－アミノベンゾトリアゾール、３－アミノ－５－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－１Ｈ－１，２，４－トリアゾール、３，５－ジアミノ－１，２，４－トリアゾール、３－オキシ－１，２，４－トリアゾール、アミノウラゾール等）、テトラゾール誘導体（テトラゾリル、テトラゾリルヒドラジン、１Ｈ－１，２，３，４－テトラゾール、２Ｈ－１，２，３，４－テトラゾール、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、１－エチル－１，４－ジヒドロキシ５Ｈ－テトラゾール－５－オン、５－メルカプト－１－メチルテトラゾール、テトラゾールメルカプタン等）、オキサゾール誘導体（オキサゾール、オキサゾリル、オキサゾリン、ベンゾオキサゾール、３－アミノ－５－メチルイソオキサゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、２－アミノオキサゾリン、２－アミノベンゾオキサゾール等）、オキサジアゾール誘導体（１，２，３－オキサジアゾール、１，２，４－オキサジアゾール、１，２，５－オキサジアゾール、１，３，４－オキサジアゾール、１，２，４－オキサジアゾロン－５、１，３，４－オキサジアゾロン－５等）、オキサトリアゾール誘導体（１，２，３，４－オキサトリアゾール、１，２，３，５－オキサトリアゾール等）、プリン誘導体（プリン、２－アミノ－６－ヒドロキシ－８－メルカプトプリン、２－アミノ－６－メチルメルカプトプリン、２－メルカプトアデニン、メルカプトヒポキサンチン、メルカプトプリン、尿酸、グアニン、アデニン、キサンチン、テオフィリン、テオブロミン、カフェイン等）、イミダゾール誘導体（イミダゾール、ベンゾイミダゾール、２－メルカプトベンゾイミダゾール、４－アミノ－５－イミダゾールカルボン酸アミド、ヒスチジン等）、インダゾール誘導体（インダゾール、３－インダゾロン、インダゾロール等）、ピリジン誘導体（２－メルカプトピリジン、アミノピリジン等）、ピリミジン誘導体（２－メルカプトピリミジン、２－アミノピリミジン、４－アミノピリミジン、２－アミノ－４，６－ジヒドロキシピリミジン、４－アミノ－６－ヒドロキシ－２－メルカプトピリミジン、２－アミノ－４－ヒドロキシ－６－メチルピリミジン、４－アミノ－６－ヒドロキシ－２－メチルピリミジン、４－アミノ－６－ヒドロキシピラゾロ［３，４－ｄ］ピリミジン、４－アミノ－６－メルカプトピラゾロ［３，４－ｄ］ピリミジン、２－ヒドロキシピリミジン、４－メルカプト－１Ｈ－ピラゾロ［３，４－ｄ］ピリミジン、４－アミノ－２，６－ジヒドロキシピリミジン、２，４－ジアミノ－６－ヒドロキシピリミジン、２，４，６－トリアミノピリミジン等）、チオ尿素誘導体（チオ尿素、エチレンチオ尿素、２－チオバルビツール酸等）、アミノ酸（グリシン、アラニン、トリプトファン、プロリン、オキシプロリン等）、１，３，４－チオオキサジアゾロン－５、チオクマゾン、２－チオクマリン、チオサッカリン、チオヒダントイン、チオピリン、γ－チオピリングアナジン、グアナゾール、グアナミン、オキサジン、オキサジアジン、メラミン、２，４，６－トリアミノフェノール、トリアミノベンゼン、アミノインドール、アミノキノリン、アミノチオフェノール、アミノピラゾール等があげられる。

【００５４】

また、上記腐食抑制剤を含む溶液の調整には、水や有機溶媒を使用することができる。上記有機溶媒の種類は、特に限定はしないが、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコールなどのアルコール類、ジ－ｎ－プロピルエーテル、ジ－ｎ－ブチルエーテル、ジアリルエーテルなどのエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタ

ン、ノナンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、フェノールなどの芳香族炭化水素などを用いることができ、これらの溶媒を１種類ないし２種類以上組み合わせて用いることもできる。また、上記酸化剤を含むアルカリ性溶液またはカップリング剤溶液に上記腐食抑制剤を加えて用いることも可能である。

【００５５】

また、上記腐食抑制剤を含む溶液の濃度は、０．１～５０００ｐｐｍの濃度が好ましく、０．５～３０００ｐｐｍがより好ましく、１～１０００ｐｐｍであることが特に好ましい。腐食抑制剤の濃度が０．１ｐｐｍ未満では、イオンマイグレーション抑制効果や、銅表面と絶縁層との接着強度が低下する傾向がある。一方、腐食抑制剤の濃度が５０００ｐｐｍを超えると、イオンマイグレーション抑制効果は得られるが、銅表面と絶縁層との接着強度が低下する傾向がある。腐食抑制剤を含む溶液による処理時間は、特に限定しないが、腐食抑制剤の種類および濃度に応じて適宜変化させることが好ましい。また、処理後に超音波洗浄を行うことも可能である。

【００５６】

（レジスト）

本発明に用いるレジストとしては、エッチングレジスト、めっきレジスト、ソルダーレジスト、カバーレイ等が挙げられる。エッチングレジストおよびめっきレジストは、配線形成を目的に使用するために、配線形成後に剥離され、基板等には残らないものである。ソルダーレジストまたはカバーレイは、外部接続端子や半導体チップ接続端子等以外の配線保護を目的としているために、基板表面に形成される。これらのレジストは、液状またはフィルム状のものを使用することができ、感光性があることが好ましい。

【００５７】

（半導体チップ搭載基板）

図１に、本発明の半導体チップ搭載基板の一実施例（片面ビルドアップ層２層）の断面模式図を示した。ここでは、ビルドアップ層（層間絶縁層）を片面にのみ形成した実施形態で説明するが、必要に応じて図８に示すようにビルドアップ層は両面に形成しても良い。

【００５８】

本発明の半導体チップ搭載基板は、図１に示すように、半導体チップが搭載される側の絶縁層であるコア基板１００上に、半導体チップ接続端子及び第１の層間接続端子１０１を含む第１の配線１０６ａが形成される。コア基板の他方の側には、第２の層間接続端子１０３を含む第２の配線１０６ｂが形成され、第１の層間接続端子と第２の層間接続端子は、コア基板の第１の層間接続用ＩＶＨ（インタースティシャルバイアホール）１０２を介して電気的に接続される。コア基板の第２の配線側には、ビルドアップ層１０４が形成され、ビルドアップ層上には第３の層間接続端子を含む第３の配線１０６ｃが形成され、第２の層間接続端子と第３の層間接続端子は、第２の層間接続用ＩＶＨ１０８を介して電気的に接続される。

【００５９】

ビルドアップ層が複数形成される場合は、同様の構造を積層し、最外層のビルドアップ層上には、マザーボードと接続される外部接続端子１０７が形成され、さらに外部接続端子と第３の層間接続端子は第３の層間接続用ＩＶＨ１０５を介して電気的に接続される。配線の形状や各々の接続端子の配置等は特に制限されず、搭載する半導体チップや目的とする半導体パッケージを製造するために、適宜設計可能である。また、半導体チップ接続端子と第１の層間接続端子等を共用することも可能である。更に、最外層のビルドアップ層上には、必要に応じてソルダーレジスト等の絶縁被覆１０９を設けることもできる。

【００６０】

（コア基板）

コア基板の材質は特に問わないが、有機基材、セラミック基材、シリコン基材、ガラス基材などが使用できる。熱膨張係数や絶縁性を考慮すると、セラミックや、ガラスを用いることが好ましい。ガラスのうち非感光性ガラスとしては、ソーダ石灰ガラス（成分例：

SiO_2 ６５～７５ｗｔ％、Al_2O_3 ０．５～４ｗｔ％、ＣａＯ ５～１５ｗｔ％、ＭｇＯ ０．５～４ｗｔ％、Na_2O １０～２０ｗｔ％）、ホウ珪酸ガラス（成分例：SiO_2 ６５～８０ｗｔ％、B_2O_3 ５～２５ｗｔ％、Al_2O_3 １～５ｗｔ％、ＣａＯ ５～８ｗｔ％、ＭｇＯ ０．５～２ｗｔ％、Na_2O ６～１４ｗｔ％、K_2O １～６ｗｔ％）等が挙げられる。また、感光性ガラスとしてはLi_2O-SiO_2系結晶化ガラスに感光剤として金イオン及び銀イオンを含むものが挙げられる。

【００６１】

有機基板としては、ガラス布に樹脂を含浸させた材料を積層した基板や樹脂フィルムが使用できる。使用する樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、またはそれらの混合樹脂が使用できるが、熱硬化性の有機絶縁材料が好ましい。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリベンゾイミダゾール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコン樹脂、シクロペンタジエンから合成した樹脂、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌラートを含む樹脂、芳香族ニトリルから合成した樹脂、３量化芳香族ジシアナミド樹脂、トリアリルトリメタリレートを含む樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、縮合多環芳香族を含む熱硬化性樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂等を用いることができる。熱可塑性樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、アラミド樹脂、液晶ポリマ等が挙げられる。

【００６２】

これらの樹脂には充填材を添加しても良い。充填材としては、シリカ、タルク、水酸化アルミニウム、ホウ酸アルミニウム、窒化アルミニウム、アルミナ等が挙げられる。

【００６３】

コア基板の厚さは１００～８００μｍであるのが、ＩＶＨ形成性の点で好ましく、更に１５０～５００μｍであるのがより好ましい。

【００６４】

（ビルドアップ層）

層間絶縁層（ビルドアップ層）１０４は、絶縁材料からなり、絶縁材料としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、またはそれらの混合樹脂が使用できる。またビルドアップ層は熱硬化性の有機絶縁材料を主成分とするのが好ましい。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリベンゾイミダゾール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコン樹脂、シクロペンタジエンから合成した樹脂、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌラートを含む樹脂、芳香族ニトリルから合成した樹脂、３量化芳香族ジシアナミド樹脂、トリアリルトリメタリレートを含む樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、縮合多環芳香族を含む熱硬化性樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂等を用いることができる。熱可塑性樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、アラミド樹脂、液晶ポリマ等が挙げられる。

【００６５】

絶縁材料には充填材を添加しても良い。充填材としては、シリカ、タルク、水酸化アルミニウム、ホウ酸アルミニウム、窒化アルミニウム、アルミナ等が挙げられる。

【００６６】

（熱膨張係数）

半導体チップの熱膨張係数とコア基板の熱膨張係数とが近似していて、かつコア基板の熱膨張係数とビルドアップ層の熱膨張係数とが近似していることが好ましいが、これに限定したものではない。さらに、半導体チップ、コア基板、ビルドアップ層の各々の熱膨張係数をα１、α２、α３（ｐｐｍ／℃）としたとき、$\alpha 1 \leqq \alpha 2 \leqq \alpha 3$であることがより好ましい。

【００６７】

具体的には、コア基板の熱膨張係数α２は、７～１３ｐｐｍ／℃が好ましく、更に好ましくは９～１１ｐｐｍ／℃である。ビルドアップ層の熱膨張係数α３は１０～４０ｐｐｍ／℃であるのが好ましく、更に好ましくは１０～２０ｐｐｍ／℃であり、１１～１７ｐｐｍ／℃が特に好ましい。

【００６８】

（ヤング率）

ビルドアップ層のヤング率は、１～５ＧＰａであるのが熱ストレスに対する応力緩和の点で好ましい。ビルドアップ層中の充填材は、ビルドアップ層の熱膨張係数が１０～４０ｐｐｍ／℃、ヤング率が１～５ＧＰａになるように添加量を適宜調整して添加するのが好ましい。

【００６９】

（半導体チップ搭載基板の製造方法）

半導体チップ搭載基板は、以下の製造方法の組み合わせで製造することができる。製造工程の順番は、本発明の目的を逸脱しない範囲では、特に限定しない。

【００７０】

（配線形成方法）

配線の形成方法としては、コア基板表面またはビルドアップ層上に金属箔を形成し、金属箔の不要な箇所をエッチングで除去する方法（サブトラクティブ法）、コア基板表面またはビルドアップ層上の必要な箇所にのみめっきにより配線を形成する方法（アディティブ法）、コア基板表面またはビルドアップ層上に薄い金属層（シード層）を形成し、その後、電解めっきで必要な配線を形成した後、薄い金属層をエッチングで除去する方法（セミアディティブ法）がある。

【００７１】

（サブトラクティブ法よる配線形成）

金属箔上の配線となる箇所にエッチングレジストを形成し、エッチングレジストから露出した箇所に、化学エッチング液をスプレー噴霧して、不要な金属箔をエッチング除去し、配線を形成することができる。例えば、金属箔として銅箔を用いる場合、エッチングレジストは、通常の配線板に用いることのできるエッチングレジスト材料を使用できる。例えばレジストインクをシルクスクリーン印刷してエッチングレジストを形成したり、またエッチングレジスト用ネガ型感光性ドライフィルムを銅箔の上にラミネートして、その上に配線形状に光を透過するフォトマスクを重ね、紫外線で露光し、露光しなかった箇所を現像液で除去してエッチングレジストを形成する。化学エッチング液には、塩化第二銅と塩酸の溶液、塩化第二鉄溶液、硫酸と過酸化水素の溶液、過硫酸アンモニウム溶液など、通常の配線板に用いる化学エッチング液を用いることができる。

【００７２】

（アディティブ法による配線形成）

また、配線は、コア基板またはビルドアップ層上の必要な箇所にのみ、めっきを行うことで形成することも可能であり、通常のめっきによる配線形成技術を用いることができる。例えば、コア基板に無電解めっき用触媒を付着させた後、めっきが行われない表面部分にめっきレジストを形成して、無電解めっき液に浸漬し、めっきレジストに覆われていない箇所にのみ、無電解めっきを行い配線形成する。

【００７３】

（セミアディティブ法による配線形成）

コア基板表面またはビルドアップ層上に、セミアディティブ法に用いるシード層を形成する方法は、蒸着またはめっきによる方法と、金属箔を貼り合わせる方法がある。また同様の方法で、サブトラクティブ法の金属箔を形成することもできる。

【００７４】

（蒸着またはめっきによるシード層の形成）

コア基板表面またはビルドアップ層上に蒸着またはめっきによってシード層を形成することができる。例えば、シード層として、スパッタリングにより下地金属と薄膜銅層を形

成する場合、薄膜銅層を形成するために使用されるスパッタリング装置は、２極スパッタ、３極スパッタ、４極スパッタ、マグネトロンスパッタ、ミラートロンスパッタ等を用いることができる。スパッタに用いるターゲットは、密着を確保するために、例えば、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｚｒ、Ｎｉ／Ｃｒ、Ｎｉ／Ｃｕ等の金属を下地金属として用い、厚み５～５０ｎｍのスパッタリングを施す。その後、銅をターゲットにして厚み２００～５００ｎｍのスパッタリングを施しシード層を形成することができる。また、コア基板表面またはビルドアップ層上に無電解銅めっきにより０．５～３μｍの厚みのめっき銅を形成してもよい。

【００７５】

（金属箔を貼り合わせる方法）

コア基板またはビルドアップ層に接着機能がある場合は、金属箔をプレスやラミネートによって貼り合わせることによりシード層を形成することもできる。しかし、薄い金属層を直接貼り合わせるのは非常に困難であるため、厚い金属箔を張り合わせた後にエッチング等により薄くする方法や、キャリア付金属箔を貼り合わせた後にキャリア層を剥離する方法などがある。例えば前者としてはキャリア銅／ニッケル／薄膜銅の三層銅箔があり、キャリア銅をアルカリエッチング液で、ニッケルをニッケルエッチング液で除去できる。後者としては、アルミ、銅、絶縁材料などをキャリアとしたピーラブル銅箔などが使用でき、厚み５μｍ以下のシード層を形成できる。また、厚み９～１８μｍの銅箔を貼り付け、エッチングにより厚み５μｍ以下になるように均一に薄くし、シード層を形成してもかまわない。

【００７６】

前述の方法で形成されたシード層上に、めっきレジストを必要なパターンに形成し、シード層を介して電解銅めっきにより配線を形成する。その後、めっきレジストを剥離し、最後にシード層をエッチング等により除去することで、配線を形成することができる。

【００７７】

（配線の形状）

配線の形状は特に問わないが、少なくとも半導体チップが搭載される側には半導体チップ接続端子１６（ワイヤボンド端子等）、その反対面にはマザーボードと電気的に接続される外部接続端子（はんだボール等が搭載される箇所）及びそれらを繋ぐ展開配線、層間接続端子等から構成される。また、配線の配置も特に問わないが、図５に示すような（内層配線、層間接続端子等は省略）、半導体チップ接続端子１６より内側に外部接続端子１９を形成したファン－インタイプの半導体チップ搭載基板や、図６に示すような半導体チップ接続端子１６の外側に外部接続端子１９を形成したファン－アウトタイプの半導体チップ搭載基板、またはこれらを組み合わせたタイプでもよい。なお、図５および図６において、１３は半導体パッケージ領域、１４はダイボンドフィルム接着領域（フリップチップタイプ）、１５は半導体チップ搭載領域（フリップチップタイプ）、１７はダイボンドフィルム接着領域（ワイヤボンドタイプ）、１８は半導体チップ搭載領域（ワイヤボンドタイプ）、２０は展開配線を示す。また、半導体チップ接続端子１６の形状は、ワイヤボンド接続やフリップチップ接続などが可能であれば、特に問わない。また、ファン－アウト、ファン－インどちらのタイプでも、ワイヤボンド接続やフリップチップ接続などは可能である。さらに必要に応じて、半導体チップと電気的に接続されないダミーパターン２１（図６参照）を形成してもかまわない。ダミーパターンの形状や配置も特には問わないが、半導体チップ搭載領域に均一に配置するのが好ましい。これによって、ダイボンド接着剤で半導体チップを搭載する際に、ボイドが発生しにくくなり、信頼性を向上できる。

【００７８】

（バイアホール）

多層の半導体チップ搭載基板は、複数の配線層を有するため、各層の配線を電気的に接続するためのバイアホールを設けることができる。バイアホールは、コア基板またはビルドアップ層に接続用の穴を設け、この穴を導電性ペーストやめっき等で充填し形成することができる。穴の加工方法としては、パンチやドリルなどの機械加工、レーザ加工、薬液

による化学エッチング加工、プラズマを用いたドライエッチング法などがある。

【００７９】

また、ビルドアップ層のバイアホール形成方法としては、予めビルドアップ層に導電性ペーストやめっきなどで導電層を形成し、これをコア基板にプレス等で積層する方法などもある。

【００８０】

（絶縁被覆の形成）

半導体チップ搭載基板の外部接続端子側には絶縁被覆を形成することができる。パターン形成は、ワニス状の材料であれば印刷で行うことも可能であるが、より精度を確保するためには、感光性のソルダーレジスト、カバーレイフィルム、フィルム状レジストを用いるのが好ましい。材質としては、エポキシ系、ポリイミド系、エポキシアクリレート系、フルオレン系の材料を用いることができる。

【００８１】

このような絶縁被覆は硬化時の収縮があるため、片面だけに形成すると基板に大きな反りを生じやすい。そこで、必要に応じて半導体チップ搭載基板の両面に絶縁被覆を形成することもできる。さらに、反りは絶縁被覆の厚みによって変化するため、両面の絶縁被覆の厚みは、反りが発生しないように調整することがより好ましい。その場合、予備検討を行い、両面の絶縁被覆の厚みを決定することが好ましい。また、薄型の半導体パッケージとするには、絶縁被覆の厚みが５０μｍ以下であることが好ましく、３０μｍ以下がより好ましい。

【００８２】

（配線のめっき）

配線の必要な部分にニッケル、金めっきを順次施すことができる。さらに必要に応じてニッケル、パラジウム、金めっきとしても良い。これらのめっきは、配線の半導体チップ接続端子と、マザーボードまたは他の半導体パッケージと電気的に接続するための外部接続端子に施される。このめっきは、無電解めっき、または電解めっきのどちらを用いてもよい。

【００８３】

（半導体チップ搭載基板の製造方法）

このような半導体チップ搭載基板は、以下のような工程で製造することができる。図２の（ａ）～（ｇ）に、本発明における半導体チップ搭載基板の製造方法の一実施形態を断面模式図で示す。ただし、製造工程の順番は、本発明の目的を逸脱しない範囲では、特に限定しない。

【００８４】

（工程ａ）

（工程ａ）は、図２（ａ）に示したようにコア基板１００上に第１の配線１０６ａを作製する工程である。第１の配線１０６ａは、例えば、片面に銅層が形成されたコア基板の銅層を脱脂処理し、塩酸あるいは硫酸洗浄した後、当該銅層上に銅よりも貴な金属である金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム及びイリジウムから選択される金属、またはこれらの金属を含む合金を離散的に形成し、酸化剤を含むアルカリ性水溶液に浸漬することにより酸化処理を行い、その後、酸化処理された銅層上に、第１の配線形状にエッチングレジストを形成し、塩化銅や塩化鉄、硫酸－過酸化水素及び硝酸－過酸化水素などのエッチング液により銅層をエッチングした後、エッチングレジストを除去することで作製することができる。また、上記酸化処理後に、更に還元処理、カップリング処理及び腐食抑制処理の１つ以上の処理を行うことが好ましい。いずれにしても配線表面のＲｚを１ｎｍ以上かつ１，０００ｎｍ以下になるように処理を行う。コア基板１００上に銅層を形成するには、スパッタリング、蒸着、めっき等により銅薄膜を形成した後、所望の厚みになるまで電気銅めっきを行うことで可能である。なお、第１の配線１０６ａは、第１の層間接続端子１０１及び半導体チップ接続端子（半導体チップと電気的に接続される部分）を含んでおり、微細配線の形成方法としてはセミアディティブ

法を用いても良い。

【００８５】

（工程ｂ）

（工程ｂ）は、図２（ｂ）に示したように、前記第１の層間接続端子１０１と、後述する第２の配線とを接続するための第１の層間接続用ＩＶＨ１０２（バイアホール）を形成する工程である。

【００８６】

バイアホールとなる穴は、コア基板１００が非感光性基材の場合、CO_2レーザ、ＹＡＧレーザ、エキシマレーザ等のレーザ光をバイアホールとなる箇所に照射することで形成することができる。生産性及び穴品質の観点からは、CO_2レーザを用いることが好ましく、ＩＶＨ径が３０μｍ未満の場合には、レーザ光を絞ることが可能なＹＡＧレーザが適している。なお、非感光性基材としては、前述した非感光性ガラスなどが挙げられるが、これに限定されない。また、コア基板１００が感光性基材の場合、バイアホールとなる箇所以外の領域をマスクし、紫外光を照射した後、熱処理とエッチングによりバイアホールとなる穴を形成する。なお、感光性基材としては、前述した感光性ガラスなどが挙げられるが、これに限定されない。また、コア基板１００が、有機溶剤等の薬液による化学エッチング加工が可能な基材の場合は、化学エッチングによってバイアホールとなる穴を形成することもできる。上記のようにバイアホールとなる穴を形成した後は、層間を電気的に接続するために、必要に応じてデスミア処理を行った後、当該穴を導電性のペーストやめっきなどにより導電化し、バイアホールとする。

【００８７】

（工程ｃ）

（工程ｃ）は、図２（ｃ）に示したように、コア基板１００の第１の配線１０６ａと反対側の面に第２の配線１０６ｂを形成する工程である。第２の配線１０６ｂは、コア基板１００の第１の配線と反対の面に上記（工程ａ）における第１の配線と同様にして形成することができる。銅層の形成方法としては、（工程ａ）と同様、スパッタリング、蒸着、めっき等により銅薄膜を形成した後、所望の厚みになるまで電気銅めっきを行うことで可能である。なお、第２の配線１０６ｂは第２の層間接続端子１０３を含んでおり、微細配線の形成方法としてはセミアディティブ法を用いても良い。

【００８８】

（工程ｄ）

（工程ｄ）は、図２（ｄ）に示すように前記第２の配線１０６ｂを形成した面にビルドアップ層（層間絶縁層）１０４を形成する工程である。ここでは、まず、第２の配線１０６ｂ表面を、脱脂処理を行い、塩酸あるいは硫酸洗浄を行うことが望ましい。次に、銅よりも貴な金属、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムから選択される金属またはこれらの金属を含む合金を、離散的に銅配線表面（第２の配線１０６ｂ上）に形成し、酸化剤を含むアルカリ性溶液に浸漬することにより酸化処理を行い、その後、必要に応じて還元処理を行う。その後、更にカップリング処理、腐食抑制処理の少なくとも１つ以上の処理を行い、銅配線表面の粗さＲｚが１ｎｍ以上かつ１，０００ｎｍ以下となるようにする。

【００８９】

次に、コア基板１００表面及び第２の配線１０６ｂ表面に、ビルドアップ層１０４を形成する。ビルドアップ層１０４の絶縁材料としては、前記したように熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、またはそれらの混合樹脂が使用できるが、熱硬化性材料を主成分とするのが好ましい。ビルドアップ層１０４の形成は、絶縁材料がワニス状の場合には、印刷やスピンコート等により、絶縁材料がフィルム状の場合には、ラミネートやプレス等により行うことができる。絶縁材料が熱硬化性材料を含む場合は、さらに加熱硬化させることが望ましい。

【００９０】

（工程ｅ）

（工程ｅ）は、図２（ｅ）に示したように、前記ビルドアップ層１０４に第２の層間接続用のＩＶＨ（バイアホール）１０８を形成する工程であり、その形成手段としては、上記工程（ｂ）における第１の層間接続用ＩＶＨ１０２と同様に行うことができる。

【００９１】

（工程ｆ）

（工程ｆ）は、図２（ｆ）に示したように、前記第２のＩＶＨ１０８が形成されたビルドアップ層上に、第３の配線１０６ｃを形成する工程である。第３の配線１０６ｃは、上記（工程ａ）における第１の配線１０６ａと同様にして形成することができる。Ｌ／Ｓ＝３５μｍ／３５μｍ以下の微細な配線を形成するプロセスとしては、前記したセミアディティブ法が好ましい。また、ビルドアップ層１０４上に、蒸着またはめっきによる方法や金属箔を貼り合わせる方法などにより前述したシード層を形成することが好ましい。この場合、当該シード層上に、めっきレジストを必要なパターンに形成し、シード層を介して電解銅めっきにより配線を形成した後、めっきレジストを剥離し、最後にシード層をエッチング等により除去することで、微細な配線を形成することができる。

【００９２】

（工程ｄ）から（工程ｆ）までを繰り返して、図２（ｇ）に示すようにビルドアップ層１０４を２層以上作製してもよい。この場合、最外のビルドアップ層に形成された層間接続端子が、外部接続端子１０７となる。

【００９３】

（工程ｇ）

（工程ｇ）は、図２（ｇ）に示したように、外部接続端子１０７以外の配線等を保護するための絶縁被覆１０９を形成する工程である。絶縁被覆材としては、ソルダーレジストが用いられ、熱硬化型や紫外線硬化型のものが使用できるが、レジスト形状を精度良く仕上げることができる紫外線硬化型のものが好ましい。まず、外部接続端子１０７およびそれ以外の配線等を、脱脂処理を行い、その後、塩酸あるいは硫酸洗浄を行う。次に、銅よりも貴な金属である金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム及びイリジウムから選択される金属、またはこれらの金属を含む合金を離散的に形成し、酸化剤を含むアルカリ性水溶液に浸漬することにより酸化処理を行う。その後、更に還元処理を行うことが好ましい。その後更に、カップリング処理及び腐食抑制処理の少なくとも１つ以上の処理を行ってもよいが、いずれにしても、配線表面のＲｚを１ｎｍ以上かつ１，０００ｎｍ以下になるように処理を行う。その後、外部接続端子１０７以外の部分にソルダーレジストを形成し、外部接続端子１０７を露出させる。第３の層間接続用ＩＶＨ１０５を介して第３の配線と電気的に接続する。

【００９４】

（半導体チップ搭載基板の形状）

半導体チップ搭載基板の形状は、特に問わないが、図７に示したようなフレーム形状にすることが好ましい。半導体チップ搭載基板２２の形状をフレーム形状にすることで、半導体パッケージの組立てを効率よく行うことができる。以下、好ましいフレーム形状について詳細に説明する。

【００９５】

図７に示したように、半導体パッケージ領域１３（１個の半導体パッケージとなる部分）を行及び列に各々複数個等間隔で格子状に配置したブロック２３を形成する。さらに、このようなブロックを複数個行及び列に形成する。図７では、２個のブロックしか記載していないが、必要に応じて、ブロックを格子状に配置してもよい。ここで、半導体パッケージ領域間のスペース部の幅は、５０～５００μｍが好ましく、１００～３００μｍがより好ましい。さらに、後に半導体パッケージを切断するときに使用するダイサーのブレード幅と同じにするのが最も好ましい。

【００９６】

このように半導体パッケージ領域を配置することで、半導体チップ搭載基板の有効利用が可能になる。また、半導体チップ搭載基板の端部には、位置決めのマーク１１等を形成

することが好ましく、貫通穴によるピン穴であることがより好ましい。ピン穴の形状や配置は、形成方法や半導体パッケージの組立て装置に合うように選択すればよい。

【００９７】

さらに、前記半導体パッケージ領域間のスペース部や前記ブロックの外側には補強パターン２４を形成することが好ましい。補強パターンは、別途作製し半導体チップ搭載基板と貼り合わせてもよいが、半導体パッケージ領域に形成される配線と同時に形成された金属パターンであることが好ましく、さらに、その表面には、配線と同様のニッケル、金などのめっきを施すか、絶縁被覆を施すことがより好ましい。補強パターンが、このような金属の場合は、電解めっきの際のめっきリードとして利用することも可能である。また、ブロックの外側には、ダイサーで切断する際の切断位置合わせマーク２５を形成することが好ましい。このようにして、フレーム形状の半導体チップ搭載基板を作製することができる。

【００９８】

（半導体パッケージ）

図３に、本発明のフリップチップタイプ半導体パッケージの一実施形態を断面模式図で示す。図３に示したように本発明の半導体パッケージは、上記本発明の半導体チップ搭載基板に、さらに半導体チップ１１１が搭載されているもので、半導体チップと半導体チップ接続端子とを接続バンプ１１２を用いてフリップチップ接続することによって電気的に接続されている。

【００９９】

さらに、これらの半導体パッケージには、図示するように、半導体チップと半導体チップ搭載基板の間をアンダーフィル材１１３で封止することが好ましい。アンダーフィル材の熱膨張係数は、半導体チップ１１１及びコア基板１００の熱膨張係数と近似していることが好ましいがこれに限定したものではない。さらに好ましくは（半導体チップの熱膨張係数）≦（アンダーフィル材の熱膨張係数）≦（コア基板の熱膨張係数）である。さらに、半導体チップの搭載には異方導電性フィルム（ＡＣＦ）や導電性粒子を含まない接着フィルム（ＮＣＦ）を用いて行うこともできる。この場合は、アンダーフィル材で封止する必要がないため、より好ましい。さらに、半導体チップを搭載する際に超音波を併用すれば、電気的な接続が低温でしかも短時間で行えるため特に好ましい。

【０１００】

また、図４には、本発明のワイヤボンドタイプ半導体パッケージの一実施形態の断面図を示す。半導体チップの搭載には、一般のダイボンドペーストも使用できるが、ダイボンドフィルム１１７を用いるのがより好ましい。半導体チップと半導体チップ接続端子との電気的な接続は金ワイヤ１１５を用いたワイヤボンドで行う。半導体チップの封止は、半導体用封止樹脂１１６をトランスファモールドで行うことができる。この場合、封止領域は、必要な部分だけ、例えば、半導体チップのフェース面だけを封止しても良いが、図４のように半導体パッケージ領域全体を封止することがより好ましい。これは、半導体パッケージ領域を行及び列に複数個配列した半導体チップ搭載基板において、基板と封止樹脂１１６を同時にダイサー等で切断する場合、特に有効な方法である。

【０１０１】

また、マザーボードとの電気的な接続を行うために、外部接続端子１０７には、例えば、はんだボール１１４を搭載することができる。はんだボールには、共晶はんだやＰｂフリーはんだが用いられる。はんだボールを外部接続端子１０７に固着する方法としては、例えば、N_2 リフロー装置などを用いることができるが、これに限定されない。

【０１０２】

上記半導体チップ搭載基板に複数の半導体チップを搭載してなる複数の半導体パッケージは、最後に、ダイサー等を用いて個々の半導体パッケージに切断する。

【実施例】

【０１０３】

以下に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるもの

ではない。
【０１０４】
（実施例１）
本発明の銅表面処理を適用して作製した半導体パッケージの信頼性を評価するために、以下のようにして半導体パッケージサンプルを作製した。
【０１０５】
（工程ａ）
コア基板１００として０．４ｍｍ厚のソーダガラス基板（熱膨張係数１１ｐｐｍ／℃）を用意し、片面にスパッタリングにより２００ｎｍの銅薄膜を形成した後、電気銅めっきで１０μｍの厚さまでめっきを行った。なおスパッタリングは、日本真空技術株式会社製装置型番ＭＬＨ－６３１５を用いて、以下に示した条件１で行った。
【０１０６】
条件１
電流：３．５Ａ
電圧：５００Ｖ
アルゴン流量：３５ＳＣＣＭ（０．０５９Ｐａ・m^3／ｓ）
圧力：５×１０$^{-3}$Ｔｏｒｒ（６．６×１０$^{-1}$Ｐａ）
成膜速度：５ｎｍ／秒
その後、第１の配線１０６ａとなる部分にエッチングレジストを形成し、塩化第二鉄エッチング液を用いてエッチングし、エッチングレジストを除去することで、第１の配線１０６ａ（第１の層間接続端子１０１及び半導体チップ接続端子を含む）を形成した。
【０１０７】
（工程ｂ）
第１の配線１０６ａが形成されたガラス基板の第１の配線１０６ａと反対面から第１の層間接続端子１０１に到達するまで、レーザで穴径５０μｍのＩＶＨとなる穴を形成した。レーザにはＹＡＧレーザＬＡＶＩＡ－ＵＶ２０００（住友重機械工業株式会社製、商品名）を使用し、周波数４ｋＨｚ、ショット数５０、マスク径０．４ｍｍの条件でＩＶＨとなる穴の形成を行った。ついで、穴内のデスミア処理を行った。その後、当該穴に導電性ペーストＭＰ－２００Ｖ（日立化成工業株式会社製、商品名）を充填して、１６０℃３０分で硬化し、ガラス基板上の第１の層間接続端子１０１と電気的に接続し、第１の層間接続用ＩＶＨ１０２（バイアホール）を形成した。
【０１０８】
（工程ｃ）
（工程ｂ）で形成された第１の層間接続用ＩＶＨ１０２（第１のバイアホール）と電気的に接続するために、ガラス基板の、第１の配線１０６ａと反対側の面にスパッタリングにより２００ｎｍの銅薄膜を形成した後、電気銅めっきで１０μｍの厚さまでめっきを行った。スパッタリングは、（工程ａ）と同様に行った。
【０１０９】
その後、（工程ａ）と同様に第２の配線１０６ｂの形状にエッチングレジストを形成し、塩化第二鉄エッチング液を用いてエッチングして、エッチングレジストを除去することで、第２の配線１０６ｂ（第２の層間接続端子１０３を含む）を形成した。
【０１１０】
（工程ｄ）
（工程ｄ－１）
（工程ｃ）で形成した第２の配線１０６ｂ側の配線表面を、２００ｍｌ／Ｌに調整した酸性脱脂液Ｚ－２００（ワールドメタル社製、商品名）に、液温５０℃で２分間浸漬した後、液温５０℃の水に２分間浸漬することにより湯洗し、さらに１分間水洗した。次いで、３．６Ｎの硫酸水溶液に１分間浸漬し、１分間水洗した。
【０１１１】
（工程ｄ－２）

上記前処理工程を経た第２の配線１０６ｂを、置換パラジウムめっき液ＳＡ－１００（日立化成工業株式会社、製品名）に３０℃で３分間浸漬して、銅よりも貴な金属であるパラジウムめっきを１．０μｍｏｌ／ｄｍ^2 施し、１分間水洗した後、さらに、りん酸三ナトリウム１０ｇ／Ｌおよび水酸化カリウム２５ｇ／Ｌを含むアルカリ性溶液に亜塩素酸ナトリウム１５ｇ／Ｌ添加した酸化処理液に５０℃で３分間浸漬することで、第２の配線１６ｂ表面に０．０７ｍｇ／ｃｍ^2 の酸化銅の結晶を形成した。この後、５分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥させた。

【０１１２】

（工程ｄ－３）

次に、第２の配線１０６ｂ側の面に層間絶縁層（ビルドアップ層）１０４を次のように形成した。すなわち、シアネートエステル系樹脂組成物の絶縁ワニスを、スピンコート法により、条件１５００ｒｐｍで、第２の配線１０６ｂ側の面に塗布し、厚み２０μｍの樹脂層を形成した後、常温（２５℃）から６℃／ｍｉｎの昇温速度で２３０℃まで加熱し、２３０℃で８０分間保持することにより熱硬化し、１５μｍのビルドアップ層１０４を形成した。

【０１１３】

（工程ｅ）

上記（工程ｄ－３）で形成したビルドアップ層１０４の表面から第２の層間接続用端子１０３に到達するまで、レーザで穴径５０μｍのＩＶＨとなる穴を形成した。レーザにはＹＡＧレーザＬＡＶＩＡ－ＵＶ２０００（住友重機械工業株式会社製、商品名）を使用し、周波数４ｋＨｚ、ショット数２０、マスク径０．４ｍｍの条件でＩＶＨとなる穴の形成を行った。その後、デスミア処理を行った。デスミア処理方法としては、膨潤液サーキュポジットホールプリップ４１２５（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社、製品名）に８０℃で３分浸漬後、３分間水洗した。その後、デスミア液サーキュポジットＭＬＢプロモーター２１３（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社、製品名）に８０℃で５分浸漬後、３分間水洗した。次いで、還元液サーキュポジットＭＬＢ２１６－４（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社、製品名）に４０℃で３分浸漬後、３分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥させた。

【０１１４】

（工程ｆ）

上記（工程ｄ－３）で形成したビルドアップ層１０４上に第３の配線１０６ｃ及び第２のＩＶＨ１０８を形成するために、ビルドアップ層１０４上にスパッタリングにより、厚さ２０ｎｍのＮｉ層（下地金属）を形成し、さらに当該Ｎｉ層上に厚さ２００ｎｍの薄膜銅層を形成することで、シード層を形成した。スパッタリングは、日本真空技術株式会社製ＭＬＨ－６３１５を用いて以下に示した条件２で行った。

【０１１５】

条件２

（Ｎｉ層）

電流：５．０Ａ

電流：３５０Ｖ

電圧アルゴン流量：３５ＳＣＣＭ（０．０５９Ｐａ・ｍ^3 ／ｓ）

圧力：５×１０$^{-3}$ Ｔｏｒｒ（６．６×１０$^{-1}$ Ｐａ）

成膜速度：０．３ｎｍ／秒

（薄膜銅層）

電流：３．５Ａ

電圧：５００Ｖ

アルゴン流量：３５ＳＣＣＭ（０．０５９Ｐａ・ｍ^3 ／ｓ）

圧力：５×１０$^{-3}$ Ｔｏｒｒ（６．６×１０$^{-1}$ Ｐａ）

成膜速度：５ｎｍ／秒

次に、シード層上（薄膜銅層上）に、スピンコート法でめっきレジストＰＭＥＲ　Ｐ－

ＬＡ９００ＰＭ（東京応化工業株式会社製、商品名）を塗布し、膜厚１０μｍのめっきレジスト層を形成した。ついで、めっきレジスト層を１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の条件で露光した後、ＰＭＥＲ現像液Ｐ－７Ｇに２３℃で６分間浸漬し、Ｌ／Ｓ＝１０μｍ／１０μｍのレジストパターンを形成した。その後、硫酸銅めっき液を用いて電気銅めっきを行い、厚さ約５μｍの第３の配線１０６ｃを形成した。めっきレジストの剥離は、メチルエチルケトンを用いて室温（２５℃）で１分間浸漬して行った。また、シード層のクイックエッチングには、ＣＰＥ－７００（三菱瓦斯化学株式会社製、商品名）の５倍希釈液を用いて、３０℃で３０秒間浸漬揺動することにより、これをエッチング除去し、配線パターンを形成した。

【０１１６】

（工程ｇ）

この後、（工程ｄ）～（工程ｆ）までを再度繰り返し、ビルドアップ層及び外部接続端子１０７を含む最外層の配線をさらに一層形成した。

【０１１７】

最後にソルダーレジスト１０９を形成して、その後、外部接続端子１０７および半導体チップ接続端子に金めっき処理を施し、図１（１パッケージ分の断面図）、図５（１パッケージ分の平面図）、及び図７（半導体チップ搭載基板全体図）に示すようなファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板を作製した。

【０１１８】

（工程ｈ）

前記（工程ａ）～（工程ｇ）により作製された半導体チップ搭載基板の半導体チップ搭載領域に、接続バンプ１１２が形成された半導体チップ１１１を、フリップチップボンダを用いて超音波を印加しながら必要な数だけ搭載した。さらに、半導体チップ搭載基板と半導体チップの隙間に、半導体チップ端部からアンダーフィル材１１３を注入し、オーブンを用いて８０℃で１時間の１次硬化及び１５０℃で４時間の２次硬化を行った。次に、外部接続端子１０７に直径０．４５ｍｍの鉛・錫共晶はんだボール１１４をN_2リフロー装置を用いて融着した。最後に、幅２００μｍのブレードを装着したダイサーで半導体チップ搭載基板を切断し、図３に示す半導体パッケージを作製した。

【０１１９】

（実施例２）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、還元処理液ＨＩＳＴ－１００Ｄ（日立化成工業株式会社製、商品名）に４０℃で３分間浸漬し、さらに１０分間水洗を行い、８５℃で３０分間乾燥する還元処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２０】

（実施例３）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン０．５質量％水溶液に３０℃で３分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥するカップリング処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２１】

（実施例４）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、２－アミノ－６－ヒドロキシ－８－メルカプトプリン（和光純薬工業株式会社製、商品名）の濃度が１０ｐｐｍであるエタノール溶液に２５℃で１０分間浸漬し、

さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥する腐食抑制処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２２】

（実施例５）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、３－アミノ－５－メルカプト－１，２，４－トリアゾール（和光純薬工業株式会社製、商品名）の濃度が１０ｐｐｍであるエタノール溶液に２５℃で１０分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥する腐食抑制処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２３】

（実施例６）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、２－アミノ－６－ヒドロキシ－８－メルカプトプリン（和光純薬工業株式会社製、商品名）の濃度が１０ｐｐｍであるエタノール溶液に２５℃で１０分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥する腐食抑制処理工程を行い、その後さらに、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン０．５質量％水溶液に３０℃で３分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥するカップリング処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２４】

（実施例７）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン０．５質量％水溶液に３０℃で３分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥するカップリング処理工程を行い、その後さらに、３－アミノ－５－メルカプト－１，２，４－トリアゾール（和光純薬工業株式会社製、商品名）の濃度が１０ｐｐｍであるエタノール溶液に２５℃で１０分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥する腐食抑制処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２５】

（実施例８）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、還元処理液ＨＩＳＴ－１００Ｄ（日立化成工業株式会社製、商品名）に４０℃で３分間浸漬し、さらに１０分間水洗する還元処理工程を行いその後さらに、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン０．５質量％水溶液に３０℃で３分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥するカップリング処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２６】

（実施例９）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、還元処理液ＨＩＳＴ－１００Ｄ（日立化成工業株式会社製、商品名）に４０℃で３分間浸漬し、さらに１０分間水洗する還元処理工程を行い、その後さらに、２－

アミノ－６－ヒドロキシ－８－メルカプトプリン（和光純薬工業株式会社製、商品名）の濃度が１０ｐｐｍであるエタノール溶液に２５℃で１０分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥する腐食抑制処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２７】

（実施例１０）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、還元処理液ＨＩＳＴ－１００Ｄ（日立化成工業株式会社製、商品名）に４０℃で３分間浸漬し、さらに１０分間水洗する還元処理工程を行い、その後さらに、３－アミノ－５－メルカプト－１，２，４－トリアゾール（和光純薬工業株式会社製、商品名）の濃度が１０ｐｐｍであるエタノール溶液に２５℃で１０分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥する腐食抑制処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２８】

（実施例１１）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、還元処理液ＨＩＳＴ－１００Ｄ（日立化成工業株式会社製、商品名）に４０℃で３分間浸漬し、さらに１０分間水洗する還元処理工程を行い、その後さらに、２－アミノ－６－ヒドロキシ－８－メルカプトプリン（和光純薬工業株式会社製、商品名）の濃度が１０ｐｐｍであるエタノール溶液に２５℃で１０分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥する腐食抑制処理工程を行い、その後さらに、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン０．５質量％水溶液に３０℃で３分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥するカップリング処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１２９】

（実施例１２）

（工程ｄ－２）において第２の配線１０６ｂ表面に酸化銅の結晶を形成した後、（工程ｄ－３）におけるビルドアップ層１０４を形成する前に、当該第２の配線１０６ｂ表面を５分間水洗し、還元処理液ＨＩＳＴ－１００Ｄ（日立化成工業株式会社製、商品名）に４０℃で３分間浸漬し、さらに１０分間水洗する還元処理工程を行い、その後さらに、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン０．５質量％水溶液に３０℃で３分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥するカップリング処理工程を行い、その後さらに、３－アミノ－５－メルカプト－１，２，４－トリアゾール（和光純薬工業株式会社製、商品名）の濃度が１０ｐｐｍであるエタノール溶液に２５℃で１０分間浸漬し、さらに１分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥する腐食抑制処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１３０】

（実施例１３）

（工程ｄ－２）において用いた置換パラジウムめっき液ＳＡ－１００（日立化成工業株式会社、製品名）に代えて、置換金めっき液ＨＧＳ－５００（日立化成工業株式会社、製品名）を用い、当該置換金めっき液に第２の配線１０６ｂ表面を３０℃で１分間浸漬して、配線表面に銅よりも貴な金属である金めっきを１．０μｍｏｌ／ｄｍ^{2}施し、１分間水洗した後、さらに、りん酸三ナトリウム１０ｇ／Ｌおよび水酸化カリウム２５ｇ／Ｌを含むアルカリ性溶液に亜塩素酸ナトリウム１５ｇ／Ｌ添加した酸化処理液に５０℃で３分間浸漬することで、第２の配線１０６ｂ表面に０．０３ｍｇ／ｃｍ^{2}の酸化銅の結晶を形成し、さらにこの後、５分間水洗し、還元処理液ＨＩＳＴ－１００Ｄ（日立化成工業株式会社製、商品名）に４０℃で３分間浸漬し、さらに１０分間水洗を行い、８５℃で３０分間

乾燥する還元処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１３１】

（実施例１４）

（工程ｄ－２）において用いた置換パラジウムめっき液ＳＡ－１００（日立化成工業株式会社、製品名）に代えて、硝酸銀７．５ｇ／Ｌ、水酸化アンモニア７５ｇ／Ｌ、チオ硫酸ナトリウム５水和物３０ｇ／Ｌをそれぞれ含む置換銀めっき液を用い、当該置換銀めっき液に第２の配線１０６ｂ表面を３０℃で２０秒間浸漬して、配線表面に銅よりも貴な金属である銀めっきを１．０μｍｏｌ／ｄｍ^2 施し、１分間水洗した後、さらに、りん酸三ナトリウム１０ｇ／Ｌおよび水酸化カリウム２５ｇ／Ｌを含むアルカリ性溶液に亜塩素酸ナトリウム１５ｇ／Ｌ添加した酸化処理液に５０℃で３分間浸漬することで、第２の配線１０６ｂ表面に０．０５ｍｇ／ｃｍ^2 の酸化銅の結晶を形成し、さらにこの後、５分間水洗し、還元処理液ＨＩＳＴ－１００Ｄ（日立化成工業株式会社製、商品名）に４０℃で３分間浸漬し、さらに１０分間水洗を行い、８５℃で３０分間乾燥する還元処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１３２】

（比較例１）

（工程ｄ）の（工程ｄ－１）における前処理を行った後、（工程ｄ－２）における置換パラジウムめっきを行わずに、第２の配線１０６ｂ表面を酸化処理液に８５℃で３分間浸漬し、当該配線表面に０．５０ｍｇ／ｃｍ^2 の酸化銅の結晶を形成した以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１３３】

（比較例２）

（工程ｄ）の（工程ｄ－１）における前処理を行った後、（工程ｄ－２）における置換パラジウムめっきを行わずに、第２の配線１０６ｂ表面を酸化処理液に８５℃で３分間浸漬し、当該配線１０６ｂ表面に０．５０ｍｇ／ｃｍ^2 の酸化銅の結晶を形成し、さらにこの後、５分間水洗し、還元処理液ＨＩＳＴ－１００Ｄ（日立化成工業株式会社製、商品名）に４０℃で３分間浸漬し、さらに１０分間水洗を行い、８５℃で３０分間乾燥する還元処理工程を行った以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１３４】

（比較例３）

（工程ｄ）の（工程ｄ－１）における前処理を行った後、（工程ｄ－２）における置換パラジウムめっきおよび酸化処理を行わずに、第２の配線１０６ｂ表面をマイクロエッチング剤であるメックエッチボンドＣＺ８１００（メック株式会社製、商品名）に４０℃で１分３０秒間浸漬し、水洗した後、常温にて３．６Ｎの硫酸水溶液に６０秒間浸漬し、更に水洗を１分間行い、８５℃で３０分間乾燥させた以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１３５】

（比較例４）

（工程ｄ）の（工程ｄ－１）における前処理を行った後、（工程ｄ－２）の工程を行わなかった。すなわち、凹凸形成処理を行わなかった。それ以外は、実施例１と同様にしてファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板及び半導体パッケージを作製した。

【０１３６】

（実施例１５）

本発明の銅表面処理後における銅表面の接着性、清浄度、平滑度、光沢性、表面形状を評価するために、１８μｍの電解銅箔ＧＴＳ－１８（古河サーキットフォイル株式会社製、商品名）を５ｃｍ×８ｃｍ×５枚（接着試験用、銅表面清浄度評価用、銅表面平滑度評

価用、銅表面形状評価用、銅表面光沢評価用）に切り出し、各電解銅箔の片面に、実施例１の（工程ｄ－１）および（工程ｄ－２）に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成および酸化処理）を施し、電解銅箔の試験片を作製した。

【０１３７】

（実施例１６）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理および還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１３８】

（実施例１７）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１３９】

（実施例１８）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４０】

（実施例１９）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例５に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４１】

（実施例２０）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例６に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、腐食抑制処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４２】

（実施例２１）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例７に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、カップリング処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４３】

（実施例２２）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例８に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４４】

（実施例２３）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例９に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４５】

（実施例２４）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例１０に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４６】

（実施例２５）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例１１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、腐食抑制処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４７】

（実施例２６）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例１２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、カップリング処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４８】

（実施例２７）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例１３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（金）形成および酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１４９】

（実施例２８）

電解銅箔に対する表面処理として、実施例１４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（銀）形成および酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１５０】

（比較例５）

電解銅箔に対する表面処理として、比較例１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理および酸化処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１５１】

（比較例６）

電解銅箔に対する表面処理として、比較例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、酸化処理および還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１５２】

（比較例７）

電解銅箔に対する表面処理として、比較例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理およびエッチング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１５３】

（比較例８）

電解銅箔に対する表面処理として、比較例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理および凹凸形成処理なし）と同様の表面処理を施した以外は、実施例１５と同様に電解銅箔の試験片を作製した。

【０１５４】

（実施例２９）

（工程ｄ）における本発明の銅表面処理によって、配線間の絶縁抵抗値、耐ＰＣＴ性を評価するために、以下のような評価用基板を作製した。

【０１５５】

（工程ａ’）

図９および図１０に示すコア基板１００として０．４ｍｍ厚のソーダガラス基板（熱膨張係数１１ｐｐｍ／℃）を用意し、片面に層間絶縁層１０４を次のように形成した。すなわち、シアネートエステル系樹脂組成物の絶縁ワニスをスピンコート法により、条件１５００ｒｐｍで、ガラス基板上に塗布し、厚み２０μｍの樹脂層を形成した後、常温（２５℃）から６℃／ｍｉｎの昇温速度で２３０℃まで加熱し、２３０℃で８０分間保持することにより熱硬化し、層間絶縁層１０４を形成した。その後、実施例１の（工程ａ）により

厚さ２００ｎｍの銅薄膜１１８のみを形成した。

【０１５６】

次に、銅箔膜上に、スピンコート法でめっきレジストＰＭＥＲ　Ｐ－ＬＡ９００ＰＭ（東京応化工業株式会社製、商品名）を塗布し、膜厚１０μｍのめっきレジスト層を形成した。ついで、めっきレジスト層を１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の条件で露光した後、ＰＭＥＲ現像液Ｐ－７Ｇに２３℃で６分間浸漬し、レジストパターン１１９を形成した。その後、硫酸銅めっき液を用いて電気銅めっきを行い、厚さ約５μｍの配線１０６を形成した。めっきレジストの剥離は、メチルエチルケトンを用いて室温（２５℃）で１分間浸漬して行った。また、シード層のクイックエッチングには、ＣＰＥ－７００（三菱瓦斯化学株式会社製、商品名）の５倍希釈液を用いて、３０℃で３０秒間浸漬揺動することにより、これをエッチング除去し、配線１０６を形成した。

【０１５７】

（工程ｄ’）

上記（工程ａ’）で形成した配線１０６に対し、実施例１の（工程ｄ－１）および（工程ｄ－２）に記載された各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理）を施した後、図９に示す層間絶縁層（ビルドアップ層）１０４と図１０に示すソルダーレジスト１０９をそれぞれ形成し、図１１に示すＬ／Ｓ＝５μｍ／５μｍ、図１２に示すＬ／Ｓ＝１０μｍ／１０μｍの評価用基板をそれぞれ３２枚作製した。

【０１５８】

（実施例３０）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理および還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１５９】

（実施例３１）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６０】

（実施例３２）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６１】

（実施例３３）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例５に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６２】

（実施例３４）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例６に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、腐食抑制処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６３】

（実施例３５）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例７に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、カップリング処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６４】

（実施例３６）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例８に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６５】

（実施例３７）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例９に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６６】

（実施例３８）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例１０に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６７】

（実施例３９）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例１１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、腐食抑制処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６８】

（実施例４０）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例１２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、カップリング処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１６９】

（実施例４１）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例１３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（金）形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１７０】

（実施例４２）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、実施例１４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（銀）形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１７１】

（比較例９）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、比較例１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理および酸化処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１７２】

（比較例１０）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、比較例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、酸化処理および還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１７３】

（比較例１１）

上記（工程ｄ’）における各表面処理として、比較例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理およびエッチング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。

【０１７４】
（比較例１２）
上記（工程ｄ’）における各表面処理として、比較例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理および凹凸形成処理なし）と同様の表面処理を施した以外は、実施例２９と同様に評価用基板を作製した。
【０１７５】
（実施例４３）
本発明の銅表面処理をレジストパターン形成前処理として用いた時のレジストパターン形成性および配線形成性を評価するために、以下のような評価用基板を作製した。
【０１７６】
（工程ａ’）
図９および図１０に示すコア基板１００として０．４ｍｍ厚のソーダガラス基板（熱膨張係数１１ｐｐｍ／℃）を用意し、片面に層間絶縁層１０４を次のように形成した。すなわち、シアネートエステル系樹脂組成物の絶縁ワニスをスピンコート法により、条件１５００ｒｐｍで、ガラス基板上に塗布し、厚み２０μｍの樹脂層を形成した後、常温（２５℃）から６℃／ｍｉｎの昇温速度で２３０℃まで加熱し、２３０℃で８０分間保持することにより熱硬化し、層間絶縁層１０４を形成した。その後、実施例１の（工程ａ）により銅薄膜１１８のみを形成した。
【０１７７】
更に、上記で形成した銅薄膜１１８に対して、実施例１の（工程ｄ－１）および（工程ｄ－２）記載された各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理）を施した。
【０１７８】
次に、銅表面処理された銅箔膜上に、スピンコート法でめっきレジストＰＭＥＲ　Ｐ－ＬＡ９００ＰＭ（東京応化工業株式会社製、商品名）を塗布し、膜厚１０μｍのめっきレジスト層を形成した。ついで、めっきレジスト層を１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の条件で露光した後、ＰＭＥＲ現像液Ｐ－７Ｇに２３℃で６分間浸漬し、レジストパターン１１９を形成した。その後、硫酸銅めっき液を用いて電気銅めっきを行い、厚さ約５μｍの配線１０６を形成した。めっきレジストの剥離は、メチルエチルケトンを用いて室温（２５℃）で１分間浸漬して行った。また、シード層のクイックエッチングには、ＣＰＥ－７００（三菱瓦斯化学株式会社製、商品名）の５倍希釈液を用いて、３０℃で３０秒間浸漬揺動することにより、これをエッチング除去して配線１０６を形成し、図１１に示すＬ／Ｓ＝５μｍ／５μｍ、図１２に示すＬ／Ｓ＝１０μｍ／１０μｍの評価用基板をそれぞれ３２枚作製した。（実施例４４）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理および還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１７９】
（実施例４５）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８０】
（実施例４６）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８１】
（実施例４７）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例５に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施

した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８２】
（実施例４８）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例６に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、腐食抑制処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８３】
（実施例４９）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例７に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、カップリング処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８４】
（実施例５０）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例８に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８５】
（実施例５１）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例９に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８６】
（実施例５２）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１０に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８７】
（実施例５３）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、腐食抑制処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８８】
（実施例５４）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、カップリング処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１８９】
（実施例５５）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（金）形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１９０】
（実施例５６）
上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（銀）形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。
【０１９１】
（比較例１３）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、比較例１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理および酸化処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。

【０１９２】

（比較例１４）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、比較例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、酸化処理および還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。

【０１９３】

（比較例１５）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、比較例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理およびエッチング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。

【０１９４】

（比較例１６）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、比較例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理および凹凸形成処理なし）と同様の表面処理を施した以外は、実施例４３と同様に評価用基板を作製した。

【０１９５】

（実施例５７）

本発明の銅表面処理によるピンクリング発生有無を評価するために、以下のような評価用基板を作製した。

【０１９６】

実施例４３の（工程ａ’）と同様にして形成した銅薄膜１１８上に電気めっきを施した後、（工程ａ’）の各表面処理（前処理及び貴金属形成、酸化処理）を行った後、配線形成工程（レジスト塗布、露光、現像、電気めっき、レジスト剥離、エッチング）を行わずに、当該表面処理後の銅表面に、シアネートエステル系樹脂組成物をガラスクロスに含浸させたプリプレグのＧＸＡ－６７Ｎ（日立化成工業株式会社製、商品名）を重ね、３．０ＭＰａの圧力で常温（２５℃）から６℃／ｍｉｎの昇温速度で２３０℃まで加熱し、２３０℃において１時間保持することにより積層接着した。

【０１９７】

その後、上記で得た積層体に、レーザーにより、穴径０．１ｍｍ、０．２ｍｍ、０．３ｍｍの穴をそれぞれ２０個形成し、ピンクリング発生有無評価用基板を作製した。

【０１９８】

（実施例５８）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０１９９】

（実施例５９）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、カップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２００】

（実施例６０）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２０１】

（実施例６１）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例５に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２０２】

（実施例６２）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例６に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、腐食抑制処理、カップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２０３】

（実施例６３）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例７に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、カップリング処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２０４】

（実施例６４）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例８に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理およびカップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２０５】

（実施例６５）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例９に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２０６】

（実施例６６）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１０に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理および腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２０７】

（実施例６７）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、腐食抑制処理、カップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２０８】

（実施例６８）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、カップリング処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２０９】

（実施例６９）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（金）形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２１０】

（実施例７０）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、実施例１４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（銀）形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２１１】

（比較例１７）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、比較例１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理および酸化処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２１２】

（比較例１８）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、比較例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、酸化処理および還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２１３】

（比較例１９）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、比較例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理およびエッチング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２１４】

（比較例２０）

上記（工程ａ’）における各表面処理として、比較例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理および凹凸形成処理なし）と同様の表面処理を施した以外は、実施例５７と同様に評価用基板を作製した。

【０２１５】

（実施例７１）

本発明の銅表面処理によって、金めっき処理した時の外観を評価するために、以下のような評価用基板を作製した。

【０２１６】

実施例２に示す（工程ａ）から（工程ｆ）まで行い、その後（工程ｇ）において、（工程ｄ）から（工程ｆ）までを再度繰り返し、ビルドアップ層１０４及び外部接続端子１０７を含む最外層の配線をさらに一層形成した。

【０２１７】

次に、上記で形成した配線に対し、実施例１の（工程ｄ－１）および（工程ｄ－２）に記載された各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理）を施した。その後、ソルダーレジスト１０９を形成し、さらに、外部接続端子１０７部分への金めっき処理を行い、図１（１パッケージ分の断面図）、図５（１パッケージ分の平面図）、及び図７（半導体チップ搭載基板全体図）に示すようなファン－インタイプＢＧＡ用半導体チップ搭載基板（評価用基板）を作製した。

【０２１８】

なお、上記金めっき処理は、下記（１）～（４）の手順に従って行った。

【０２１９】

（１）ソルダーレジスト１０９形成後の評価用基板を、水で２００ｍｌ／Ｌに調整した酸性脱脂液Ｚ－２００（ワールドメタル社製、商品名）に液温５０℃で２分間浸漬した後、液温５０℃の水に２分間浸漬することにより湯洗し、さらに１分間水洗した。

【０２２０】

（２）次いで、３．６Ｎの硫酸水溶液に１分間浸漬し、１分間水洗した後、置換パラジウムめっき液ＳＡ－１００（日立化成工業株式会社、製品名）に３０℃で３分間浸漬して、外部接続端子１０７部分に選択的にパラジウムを施し、１分間水洗した。

【０２２１】

（３）次に、無電解ニッケルめっき液ＮＩＰＳ－１００（日立化成工業株式会社、製品名）に８５℃で１５分間浸漬して、外部接続端子１０７部分に選択的にニッケルを５μｍ施し、１分間水洗した。

【０２２２】

（４）次に、置換金めっき液ＨＧＳ－５００（日立化成工業株式会社、製品名）に８５℃で１０分間浸漬して、外部接続端子１０７部分に選択的に金を０．０５μｍ施し、１分間

水洗した後、無電解金めっき液ＨＧＳ－２０００（日立化成工業株式会社、製品名）に６０℃で４０分間浸漬して、外部接続端子部分に選択的に金を０．５μｍ施し、５分間水洗し、８５℃で３０分間乾燥させた。

【０２２３】

（実施例７２）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２２４】

（実施例７３）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、カップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２２５】

（実施例７４）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２２６】

（実施例７５）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例５に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２２７】

（実施例７６）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例６に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、腐食抑制処理、カップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２２８】

（実施例７７）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例７に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、カップリング処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２２９】

（実施例７８）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例８に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、カップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３０】

（実施例７９）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例９に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３１】

（実施例８０）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例１０に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３２】

（実施例８１）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例１１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、腐食抑制処理、カップリング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３３】

（実施例８２）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例１２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属形成、酸化処理、還元処理、カップリング処理、腐食抑制処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３４】

（実施例８３）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例１３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（金）形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３５】

（実施例８４）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、実施例１４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、貴金属（銀）形成、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３６】

（比較例２１）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、比較例１に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、酸化処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３７】

（比較例２２）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、比較例２に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、酸化処理、還元処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３８】

（比較例２３）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、比較例３に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、エッチング処理）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２３９】

（比較例２４）

上記（工程ｇ）における各表面処理として、比較例４に記載された配線表面に対する各表面処理（前処理、凹凸形成処理なし）と同様の表面処理を施した以外は、実施例７１と同様に評価用基板を作製した。

【０２４０】

以上のように作製した各種試験用サンプルについて、以下のようにして各評価試験を行った。

【０２４１】

（半導体パッケージの信頼性試験）

実施例１～１４及び比較例１～４に記載された各々２２個の半導体パッケージサンプルに対して吸湿処理を行った後、到達温度２４０℃、長さ２ｍのリフロー炉に０．５ｍ／分の条件で各サンプルを流して、リフローを行った。その後、各サンプルについてクラック発生の有無を調べ、発生した場合をＮＧとした。結果を表１に示す。

【０２４２】

また、各々２２個の半導体パッケージサンプルを厚さ０．８ｍｍのマザーボードに実装し、－５５℃、３０分～１２５℃、３０分の条件で温度サイクル試験を行い、５００サイ

クル目、１０００サイクル目、１５００サイクル目に、ヒューレットパッカード社製マルチメータ３４５７Ａを用い、配線の導通抵抗値を測定した。測定した抵抗値が初期抵抗値より１０％以上変化した場合をＮＧとした。結果を表１に示す。但し、比較例３については、配線精度を維持することができず、試験基板を作製することができなかった。（接着性試験）

低誘電正接高耐熱多層材料として使用することが可能な、厚さ０．８ｍｍのガラス布－シアネートエステル系樹脂組成物含浸両面銅張り積層板であるＭＣＬ－ＬＸ－６７（日立化成工業株式会社製、商品名）の片面を、化学エッチング粗化処理液ＨＩＳＴ－７３００（日立化成工業株式会社製）を用いて粗化処理し、その銅表面粗さＲｚを３．５μｍとした。その後、Ｒｚ＝３．５μｍの銅表面に、シアネートエステル系樹脂組成物をガラスクロスに含浸させたプリプレグであるＧＸＡ－６７Ｎ（日立化成工業株式会社製、商品名）を積層し、さらに最外層に実施例１５～２８及び比較例５～８で作製した電解銅箔１枚を積層し、３．０ＭＰａの圧力で常温（２５℃）から６℃／ｍｉｎの昇温速度で２３０℃まで加熱し、２３０℃において１時間保持することにより積層接着し、接着性試験用基板を作製した。なお、上記電解銅箔は、各種表面処理を施した面側において絶縁層（プリプレグ）と接着している。

【０２４３】

ついで、上記で得た各接着性試験用基板について、初期（０時間）の接着性、１５０℃で１２０時間および２４０時間放置した後の接着性を測定した。なお、上記接着性の指標となるピール強度（Ｎ／ｍ）の測定は、レオメータＮＲＭ－３００２Ｄ－Ｈ（不動工業株式会社製、商品名）を用い、電解銅箔を基板に対して垂直方向に５０ｍｍ／ｍｉｎの速度で引き剥がして行った。ピール強度の値が３００Ｎ／ｍ以上の値を示した場合を○、３００Ｎ／ｍ未満の値を示した場合を×とした。結果を表２に示す。

【０２４４】

（銅表面洗浄度評価試験）

実施例１５～２８及び比較例５～８で作製した各電解銅箔の表面処理を施した面側について、純水２０ｍｌで８５℃、１時間の抽出を行い、抽出液の陽イオン及び陰イオンの定性分析をイオンクロマトグラフで行った。イオンクロマトグラフはＤｉｏｎｅｘ社製　ＤＸ－５００を用いて、以下に示した条件２で行った。

【０２４５】

条件２

陽イオン測定条件

溶離液：８ｍｍｏｌ／Ｌ－メタンスルホン酸

注入量：１００μＬ

分離カラム：２ｍｍφ×２５０ｍｍ　ＩｏｎＰａｃ　ＣＳ１４

検出器：電気伝導度計

陰イオン測定条件

溶離液：２．７ｍｍｏｌ／Ｌ－炭酸ナトリウムと０．３ｍｍｏｌ／Ｌ－炭酸水素ナトリウムの混合液

注入量：５００μＬ

分離カラム：４ｍｍφ×２００ｍｍ　ＩｏｎＰａｃ　ＡＳ１２Ａ

検出器：電気伝導度計

さらに、前記抽出液に硝酸を添加し、金属イオンの定量分析をＩＣＰ発行分析法で行った。ＩＣＰ発行分析法はエスアイアイ・ナノテクノロジー社製　ＳＰＳ３０００を用いて行った。洗浄性の度合いとなる各陽イオン・陰イオンおよび各金属イオンの検出量が１μｇ／枚以上の値を示した場合を＋＋＋、０．１μｇ／枚以上かつ１μｇ／枚未満の値を示した場合を＋＋、０．０４μｇ／枚以上かつ０．１μｇ／枚未満の値を示した場合を＋、０．０４μｇ／枚未満の値を示した場合を－とした。結果を表３に示す。

【０２４６】

（銅表面平滑度評価試験）

実施例１５～２８及び比較例５～８で作製した電解銅箔の表面処理を施した面側の表面粗さ（Ｒｚ）を簡易式原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）Ｎａｎｏｐｉｃｓ２１００を用いて、以下に示した条件３で測定した。

【０２４７】

条件３

測定長さ：１μｍ

ＳＣＡＮ　ＳＰＥＥＤ：１．３５μｍ／ｓｅｃ

ＦＯＲＣＥ　ＲＥＦＡＲＥＮＣＥ：１６０

Ｒｚが１ｎｍ以上かつ１００ｎｍ以下のものを◎、Ｒｚが１００ｎｍを超えかつ１０００ｎｍ以下のものを○、Ｒｚが１ｎｍ未満または１０００ｎｍを超えるものを△とした。結果を表２に示す。

【０２４８】

（銅表面形状評価試験）

実施例１５～２８及び比較例５～８で作製した電解銅箔の表面処理を施した面側の表面形状を調べた。走査型電子顕微鏡（Ｓ－４７００：日立製作所製）による１０万倍の観察で、銅表面形状が緻密且つ均一の凹凸を有するものを○、そうでないものを×とした。結果を表２に示す。但し、比較例４については、（工程ｄ－２）を行っていないため、銅表面の凹凸を観察することはできなかった。

【０２４９】

（銅表面光沢評価試験）

実施例１５～２８及び比較例５～８で作製した電解銅箔の表面処理を施した面側を目視により観察し、表面光沢の有無を調べた。無光沢のものを○、光沢のあるものを×とした。結果を表２に示す。

【０２５０】

（配線への銅表面処理による配線間の絶縁性）

実施例２９～４２及び比較例９～１２に記載された各評価用基板について、以下のようにして、Ｌ／Ｓ＝５／５μｍおよびＬ／Ｓ＝１０／１０μｍの配線間の短絡および配線の断線が無い評価基板４枚を選び、配線間の絶縁抵抗値を測定した。ただし、比較例１１の評価基板については、配線精度を維持することができなかったため、測定を行わなかった。

【０２５１】

まず、アドバンテスト株式会社社製Ｒ－８３４０Ａ型デジタル超高抵抗微小電流計を用いて、Ｌ／Ｓ配線間に室温でＤＣ５Ｖの電圧を３０秒間印加し、Ｌ／Ｓ配線間の絶縁抵抗値を測定した。なお、１ＧΩ以下の絶縁抵抗測定には、株式会社ヒューレット・パッカード（ＨＰ）社製デジタルマルチメータ３４５７Ａを用いた。

【０２５２】

次に、８５℃・相対湿度８５％に保った恒湿恒温層中で、Ｌ／Ｓ配線間に連続的にＤＣ５Ｖの電圧を印加し、２４ｈ、４８ｈ、９６ｈ、２００ｈ、５００ｈ、１，０００ｈ後に上記と同様にＬ／Ｓ配線間の絶縁抵抗値を測定した。なお、恒湿恒温槽は株式会社日立製作所製ＥＣ－１０ＨＨＰＳ型恒湿恒温を用い、投入後１０００時間まで測定した。

【０２５３】

以上のようにして測定した評価基板４枚について、絶縁抵抗値の最小値が、１ＧΩ未満の場合には×とし、１．０×10^{9}Ω以上の場合には○とした。結果を表４、表５に示す。

【０２５４】

（レジストパターン形成評価試験）

実施例４３～５６及び比較例１３～１６に記載された（工程ａ’）において、レジストパターン１１９の形成成功率の評価をした。評価方法は、配線が形成される箇所にレジスト残さ、あるいは形成されたレジストの剥れがなく、且つ、各Ｌ／Ｓのレジストが形成されたレジスト幅を測定し、各Ｌ／Ｓレジスト幅の設計値に対する誤差が±１０％以内のも

のを良品とし、その割合を調べた。結果を表６に示す。ただし、比較例１５の評価基板については、銅表面処理を行うことにより、銅薄膜１１８が消失するため、測定を行わなかった。

【０２５５】

（配線形成評価試験）

実施例４３～５６及び比較例１３～１６に記載された（工程ａ’）において、配線１０６の形成成功率の評価をした。評価方法は、配線間の短絡あるいは配線の断線がなく、且つ、銅めっき厚の設計値５μｍに対する誤差が±１０％以内のものを良品とし、その割合を調べた。結果を表６に示す。ただし、比較例１５の評価基板については、銅表面処理を行うことにより、銅薄膜１１８が消失するため、測定を行わなかった。

【０２５６】

（耐ＰＣＴ性評価試験）

実施例２９～４２及び比較例９～１２に記載された評価用基板について、耐ＰＣＴ試験（１２１℃、２００ｈ、０．２ＭＰａ）を行った。評価方法は、耐ＰＣＴ試験後の配線１０６と絶縁層（ビルドアップ層）１０４間、絶縁層１０４と絶縁層（ビルドアップ層）１０４間および配線１０６とソルダーレジスト１０９間、絶縁層１０４とソルダーレジスト１０９間に膨れおよび剥がれが無いものを良品とし、その割合を調べた。結果を表７に示す。但し、比較例１１については、形成した配線が消失するために、試験基板を作成することができなかった。

【０２５７】

（ピンクリング発生有無評価試験）

実施例５７～７０及び比較例１７～２０に記載された各評価用基板について、１８％塩酸に３ｈ浸漬し、穴周辺にピンク色のリング（ピンクリング）が発生する割合を調べた。結果を表８に示した。

【０２５８】

（金めっき外観およびソルダーレジスト状態の評価）

実施例７１～８４及び比較例２１～２４に記載された評価用基板について、その金めっき外観を、目視あるいは顕微鏡により観察し、金めっきのムラが無い場合を○、金めっきのムラが有る場合を△、金めっき未析出の場合を×とした。また、ソルダーレジストの状態として、剥がれおよびソルダーレジスト下への金めっき析出の無いものを○、そうでないものを×とした。結果を表９に示す。

【表１】

	No.	リフロー試験後のNG数	温度サイクル試験後のNG数		
			500回	1,000回	1,500回
実施例	1	22/22	22/22	22/22	22/22
	2	0/22	0/22	0/22	0/22
	3	22/22	22/22	22/22	22/22
	4	22/22	22/22	22/22	22/22
	5	22/22	22/22	22/22	22/22
	6	22/22	22/22	22/22	22/22
	7	22/22	22/22	22/22	22/22
	8	0/22	0/22	0/22	0/22
	9	0/22	0/22	0/22	0/22
	10	0/22	0/22	0/22	0/22
	11	0/22	0/22	0/22	0/22
	12	0/22	0/22	0/22	0/22
	13	0/22	0/22	0/22	0/22
	14	0/22	0/22	0/22	0/22
比較例	1	22/22	22/22	22/22	22/22
	2	0/22	0/22	0/22	0/22
	3	—	—	—	—
	4	22/22	22/22	22/22	22/22

【表２】

	No.	150℃放置後の接着性(N/m)			平滑性	銅表面形状	銅表面光沢
		0h	120h	240h			
実施例	15	○(900)	○(850)	○(710)	◎	○	○
	16	○(850)	○(800)	○(650)	◎	○	○
	17	○(950)	○(900)	○(750)	◎	○	○
	18	○(870)	○(850)	○(800)	◎	○	○
	19	○(860)	○(850)	○(820)	◎	○	○
	20	○(920)	○(900)	○(850)	◎	○	○
	21	○(950)	○(900)	○(850)	◎	○	○
	22	○(900)	○(860)	○(750)	◎	○	○
	23	○(850)	○(830)	○(750)	◎	○	○
	24	○(860)	○(820)	○(780)	◎	○	○
	25	○(900)	○(860)	○(800)	◎	○	○
	26	○(910)	○(860)	○(850)	◎	○	○
	27	○(800)	○(700)	○(600)	◎	○	○
	28	○(750)	○(600)	○(550)	◎	○	○
比較例	5	○(1,100)	○(1,000)	○(850)	○	×	○
	6	○(1,050)	○(1,000)	○(900)	○	×	○
	7	○(1,200)	○(1,050)	○(900)	△	×	○
	8	×(150)	×(100)	×(50)	◎	—	×

【表３】

	No.	検出物												
		陽イオン						陰イオン						金属イオン
		Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	Br^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Fe
実施例	15	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	16	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	17	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	18	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	19	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	20	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	21	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	22	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	23	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	24	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	25	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	26	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	27	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	28	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
比較例	5	−	++	++	++	++	++	+++	-	++	++	++	+++	++
	6	−	++	++	++	++	++	+++	-	++	++	++	+++	++
	7	−	++	++	++	++	++	+++	-	++	++	++	+++	++
	8	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−

【表４】

	No.	放置後L／S＝5／5櫛型間の絶縁抵抗値（Ω）						
		0h	24h	48h	96h	200h	500h	1000h
実施例	29	○	○	○	○	○	○	○
	30	○	○	○	○	○	○	○
	31	○	○	○	○	○	○	○
	32	○	○	○	○	○	○	○
	33	○	○	○	○	○	○	○
	34	○	○	○	○	○	○	○
	35	○	○	○	○	○	○	○
	36	○	○	○	○	○	○	○
	37	○	○	○	○	○	○	○
	38	○	○	○	○	○	○	○
	39	○	○	○	○	○	○	○
	40	○	○	○	○	○	○	○
	41	○	○	○	○	○	○	○
	42	○	○	○	○	○	○	○
比較例	9	○	○	○	○	○	×	×
	10	○	○	○	○	○	○	○
	11	−	−	−	−	−	−	−
	12	○	○	×	×	×	×	×

【表５】

	No.	放置後L／S＝10／10櫛型間の絶縁抵抗値(Ω)						
		0h	24h	48h	96h	200h	500h	1000h
実施例	29	○	○	○	○	○	○	○
	30	○	○	○	○	○	○	○
	31	○	○	○	○	○	○	○
	32	○	○	○	○	○	○	○
	33	○	○	○	○	○	○	○
	34	○	○	○	○	○	○	○
	35	○	○	○	○	○	○	○
	36	○	○	○	○	○	○	○
	37	○	○	○	○	○	○	○
	38	○	○	○	○	○	○	○
	39	○	○	○	○	○	○	○
	40	○	○	○	○	○	○	○
	41	○	○	○	○	○	○	○
	42	○	○	○	○	○	○	○
比較例	9	○	○	○	○	○	○	×
	10	○	○	○	○	○	○	○
	11	—	—	—	—	—	—	—
	12	○	○	○	○	×	×	×

【表６】

	No.	レジストパターン形成成功率(%)		配線形成成功率(%)	
		5/5(μm)	10/10(μm)	5/5(μm)	10/10(μm)
実施例	43	100	100	100	100
	44	100	100	100	100
	45	100	100	100	100
	46	100	100	100	100
	47	100	100	100	100
	48	100	100	100	100
	49	100	100	100	100
	50	100	100	100	100
	51	100	100	100	100
	52	100	100	100	100
	53	100	100	100	100
	54	100	100	100	100
	55	100	100	100	100
	56	100	100	100	100
比較例	13	80	90	50	60
	14	85	95	60	75
	15	—	—	—	—
	16	50	90	40	80

【表７】

	No.	耐PCT性(%)			
		配線106と絶縁層104	絶縁層104と絶縁層104	配線106とソルダーレジスト109	絶縁層104とソルダーレジスト109
実施例	29	100	100	100	100
	30	100	100	100	100
	31	100	100	100	100
	32	100	100	100	100
	33	100	100	100	100
	34	100	100	100	100
	35	100	100	100	100
	36	100	100	100	100
	37	100	100	100	100
	38	100	100	100	100
	39	100	100	100	100
	40	100	100	100	100
	41	100	100	100	100
	42	100	100	100	100
比較例	9	100	20	100	30
	10	100	25	100	35
	11	–	–	–	–
	12	0	90	0	90

【表８】

	No.	ピンクリング発生率(%)
実施例	57	100
	58	0
	59	100
	60	100
	61	100
	62	100
	63	100
	64	0
	65	0
	66	0
	67	0
	68	0
	69	0
	70	0
比較例	17	100
	18	0
	19	100
	20	100

【表９】

	No.	金めっき外観	ソルダーレジスト状態
実施例	71	○	×
	72	○	○
	73	○	×
	74	○	×
	75	○	×
	76	○	×
	77	○	×
	78	○	○
	79	○	○
	80	○	○
	81	○	○
	82	○	○
	83	○	○
	84	○	○
比較例	21	×	×
	22	×	○
	23	—	—
	24	○	○

【０２５９】
表１に示すように、実施例１～１４で作製した半導体パッケージのうち、アルカリ性溶液による酸化処理後に還元処理を行った実施例２、８～１４については、極めて良好な信頼性を示した。
【０２６０】
また、表２に示すように、実施例１５から２８で作製した電解銅箔は、緻密且つ均一な数十ナノレベルの凹凸をその表面に有することで銅表面の光沢を抑制し、さらに、その表面と絶縁層との１５０℃・２４０ｈ放置後の接着強度（ピール強度）は、３００Ｎ／ｍ以上であり良好であった。また、表３に示すように、実施例１５から２８で作製した電解銅箔の表面処理を施した面から各種イオンは検出されなかったことから、当該表面の洗浄性は良好であるといえる。
【０２６１】
また、表４および表５に示すように、実施例２９から４２で作製した評価基板における配線間絶縁信頼性は、Ｌ／Ｓ＝５／５μｍおよびＬ／Ｓ＝１０／１０μｍのいずれにおいても極めて良好であった。また、表６に示すように実施例４３から５６で作製した評価基板におけるレジストパターン形成成功率は、Ｌ／Ｓ＝５／５μｍおよびＬ／Ｓ＝１０／１０μｍにおいても極めて良好であった。また、表６に示すように実施例４３から５６で作製した評価基板における配線形成成功率は、Ｌ／Ｓ＝５／５μｍおよびＬ／Ｓ＝１０／１０μｍにおいても極めて良好であった。また、表７に示すように実施例２９から４２で作製した評価基板における耐ＰＣＴ性は、ビルドアップ層と配線間、ビルドアップ層と絶縁層間およびソルダーレジストと配線間、ソルダーレジストと絶縁層間のいずれにおいても極めて良好であった。
【０２６２】
また、表８に示すように、実施例５７から７０で作製した評価基板のうち、還元処理を行った実施例５８、６４～７０についてはピンクリングの発生は無く、極めて良好であった。
【０２６３】
また、表９に示すように、実施例７１から８４で作製した評価基板における金めっきの外観は、極めて良好であり、還元処理を行った実施例７２、７８～８４については金めっき処理によって、ソルダーレジストの剥がれおよびソルダーレジスト下への金めっき析出

はなく、極めて良好であった。

【０２６４】

一方、従来技術では、比較例１から２４で示したように、平滑性、接着性、銅表面の形状、銅表面の光沢、銅表面洗浄性、配線間絶縁信頼性、レジストパターン形成、配線形成、耐ＰＣＴ性、金めっき処理による特性の全てを満足することはできなかった。

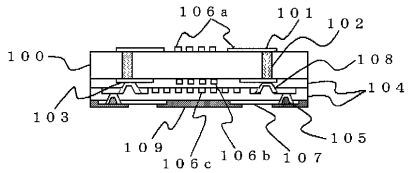
【０２６５】

したがって、本発明の銅の表面処理方法によれば、銅表面に数十ナノレベルの緻密且つ均一な微細凹凸を形成することができるため、当該銅表面と絶縁層との接着強度を向上させることが可能となる。また、この結果、ピンクリングが発生することなく、配線間絶縁信頼性、微細配線形成に優れた配線板及び半導体チップ搭載基板、さらに耐リフロー性、温度サイクル性、外部接続端子への金めっき処理に優れた半導体パッケージを製造することが可能となる。

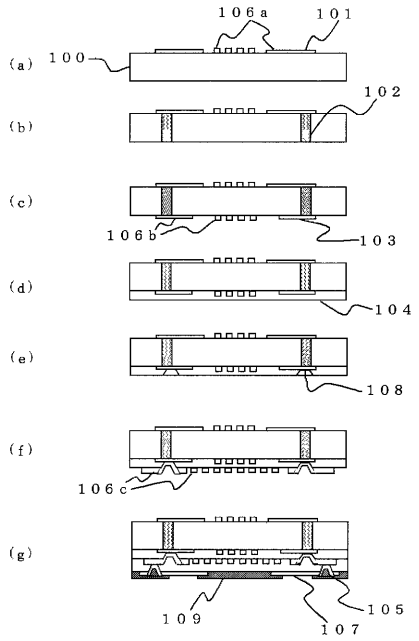
【０２６６】

前述したところが、この発明の好ましい実施態様であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

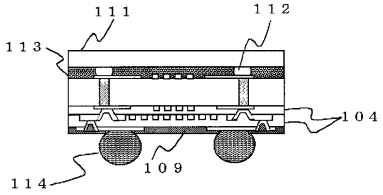
【図１】



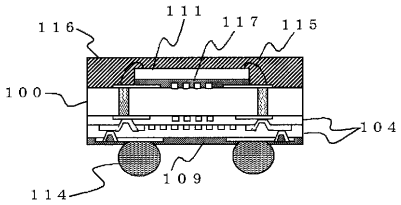
【図２】



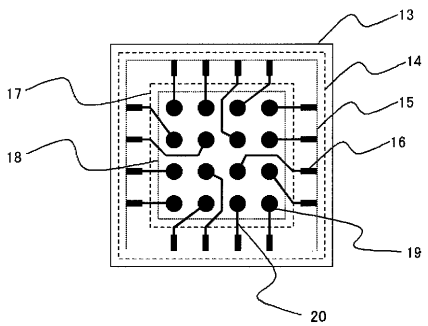
【図３】



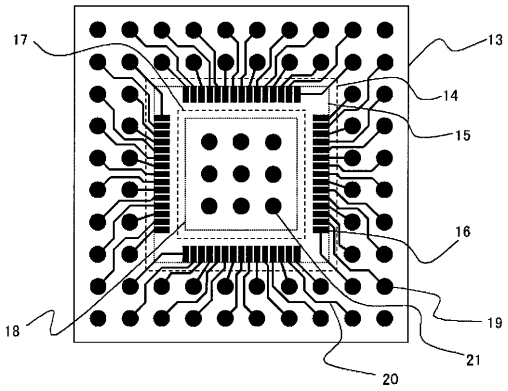
【図４】



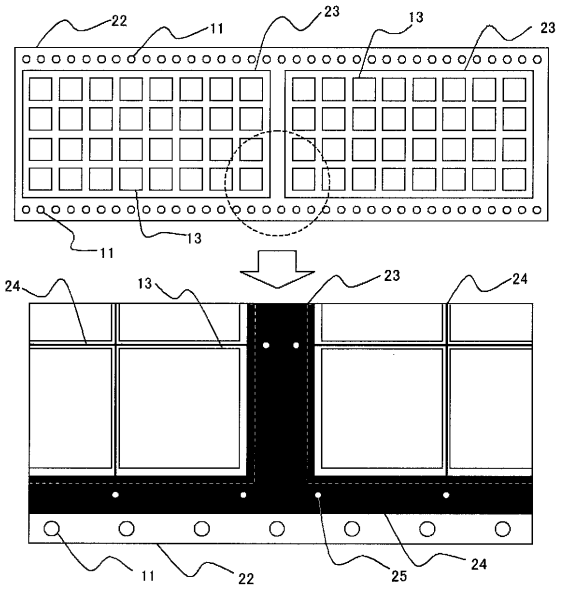
【図５】



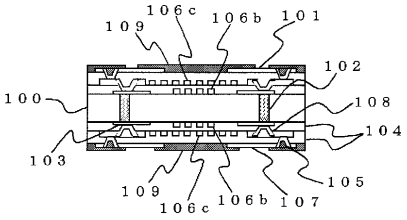
【図６】



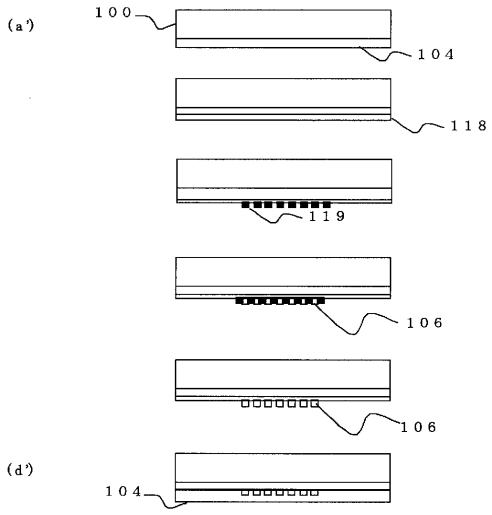
【図７】



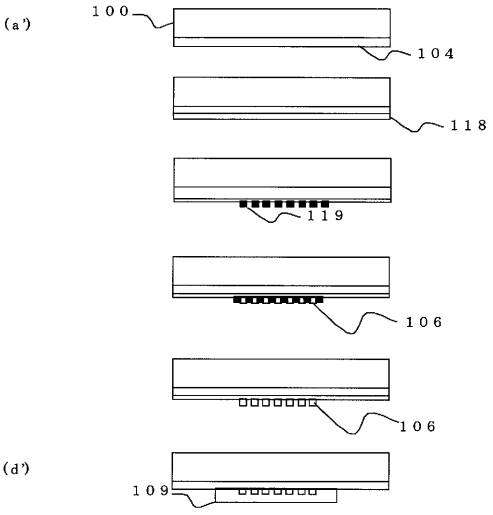
【図８】



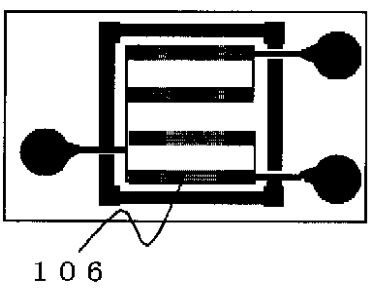
【図９】



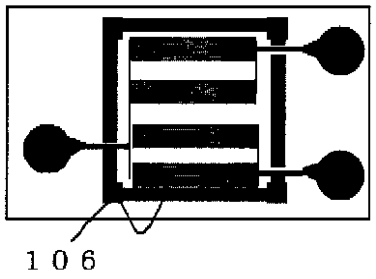
【図１０】



【図１１】



【図１２】



フロントページの続き

早期審査対象出願

(72)発明者　伊藤　豊樹
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成工業株式会社　電子材料研究所内
(72)発明者　清水　明
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成工業株式会社　電子材料研究所内
(72)発明者　井上　文男
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成工業株式会社　電子材料研究所内
(72)発明者　中祖　昭士
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成工業株式会社　電子材料研究所内

審査官　市枝　信之

(56)参考文献　特開２００２－０３０４８１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１８８９９２（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１６４３９０（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２０１５８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23C 22/00 ～ 22/86
C23C 24/00 ～ 30/00
C23C 18/00 ～ 20/08
C23F　1/00 ～　4/04
H05K　3/10 ～　3/26、3/38